

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

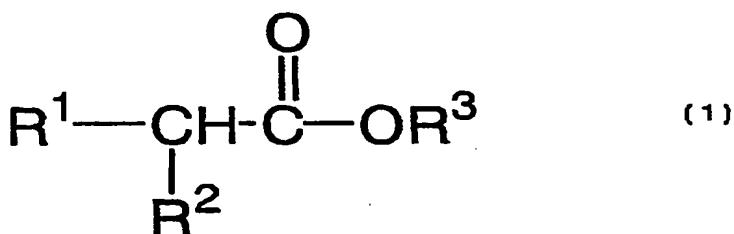


2/8

(51) 国際特許分類7 C10M 129/70 // C10N 40:30		A1	(11) 国際公開番号 WO00/68345
			(43) 国際公開日 2000年11月16日(16.11.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02971			(74) 代理人 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)
(22) 国際出願日 2000年5月10日(10.05.00)			
(30) 優先権データ 特願平11/128689 1999年5月10日(10.05.99) JP			(81) 指定国 AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日本理化株式会社 (NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒612-8224 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 Kyoto, (JP)			
(72) 発明者 ; および			
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 川原康行(KAWAHARA, Yasuyuki)[JP/JP] 〒611-0002 京都府宇治市木幡西浦49番地 リジェール柳田207号 Kyoto, (JP)			添付公開書類 国際調査報告書
高橋孝司(TAKAHASHI, Kouji)[JP/JP] 〒612-8012 京都府京都市伏見区桃山町遠山103番地22号 Kyoto, (JP)			
富澤廣隆(TOMIZAWA, Hirotaka)[JP/JP] 〒359-0041 埼玉県所沢市中新井5丁目29番12号 Saitama, (JP)			

(54) Title: LUBRICATING OIL FOR REFRIGERATOR, HYDRAULIC FLUID COMPOSITION FOR REFRIGERATOR AND METHOD FOR LUBRICATION OF REFRIGERATOR

(54) 発明の名称 冷凍機用潤滑油、冷凍機用作動流体組成物及び冷凍機の潤滑方法

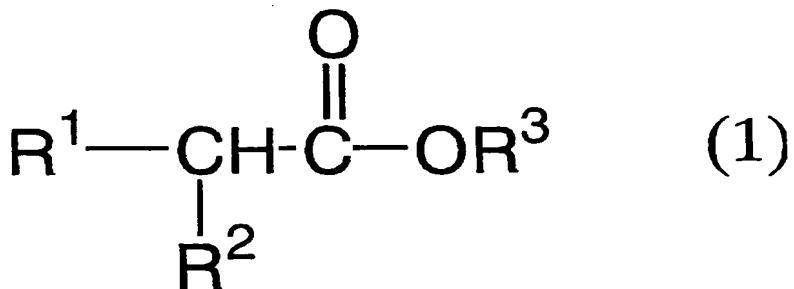


(57) Abstract

A lubricating oil for a refrigerator, characterized as comprising (a) at least one ester represented by general formula (1) wherein R<sup>1</sup> represents a C<sub>1</sub> to C<sub>18</sub> linear alkyl or a C<sub>3</sub> to C<sub>18</sub> branched alkyl, R<sup>2</sup> represents H, a C<sub>1</sub> to C<sub>18</sub> linear alkyl or a C<sub>3</sub> to C<sub>18</sub> branched alkyl, with the proviso that the total number of carbons contained in the alkyls represented by R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> is 2 to 18 and that when R<sup>2</sup> is H, R<sup>1</sup> represents a branched alkyl, and R<sup>3</sup> represents a C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> linear alkyl, a C<sub>3</sub> to C<sub>20</sub> branched alkyl or a C<sub>3</sub> to C<sub>10</sub> cycloalkyl, and optionally (b) at least one compound selected from the group consisting of an aliphatic polyol ester, a phthalic acid ester, an aliphatic dicarboxylic acid ester, a polyvinyl ether, a hydrocarbon oil and a polyalkylene glycol; a method for lubricating a refrigerator using the lubricating oil; and a hydraulic fluid composition comprising (I) the component (a) or the components (a) and (b), and (II) a coolant.

FP04 - 0241 -
02W0 - NM
04.11.09
SEARCH REPORT

本発明は、(a)一般式 (1)



[式中、R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>直鎖状アルキル又はC<sub>3</sub>—C<sub>18</sub>の分岐鎖状アルキルを表し、R<sup>2</sup>はH、C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>の直鎖状アルキル又はC<sub>3</sub>—C<sub>18</sub>の分岐鎖状アルキルを表す。但し、R<sup>1</sup>で表されるアルキルの炭素数とR<sup>2</sup>で表されるアルキルの炭素数との合計は2~18である。R<sup>2</sup>がHのとき、R<sup>1</sup>は分岐鎖状アルキルを表す。R<sup>3</sup>はC<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>の直鎖状アルキル、C<sub>3</sub>—C<sub>20</sub>の分岐鎖状アルキル又はC<sub>3</sub>—C<sub>10</sub>のシクロアルキルを表す。]

で表されるエステルの少なくとも1種を、必要に応じて(b)脂肪酸ポリオールエステル、フタル酸エステル、脂環族ジカルボン酸エステル、ポリビニルエーテル、炭化水素油及びポリアルキレングリコールからなる群から選択される少なくとも1種と組み合わせて、含有する冷凍機用の潤滑油、該潤滑油を用いた冷凍機の潤滑方法、(I)上記成分(a)又は成分(a)及び(b)と(II)冷媒とを含有する冷凍機用作動流体組成物を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロバキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スウェーデン
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルガリア	GH ガーナ	MC モナコ	TG チュニギー
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドバ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサオ	ML マリ	TT トリニダッド・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	MN モンゴル	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MR モーリタニア	UA ウクライナ
CG コンゴー	ID インドネシア	MW マラウイ	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MX メキシコ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MZ モザンビーク	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	NE ニジェール	VN ベトナム
CN 中国	IS アイスランド	NL オランダ	YU ユーロースラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NO ノーベルwニ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NZ ニュージーランド	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	PL ポーランド	
CZ チェコ	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DK デンマーク	KR 韓国		

## 明細書

## 冷凍機用潤滑油、冷凍機用作動流体組成物及び冷凍機の潤滑方法

5

技術分野

本発明は、カーエアコン、冷凍冷蔵庫、ルームエアコン或いは産業用大型冷凍機等の圧縮機の潤滑油に関するものであり、加水分解安定性に優れた分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルを含有する、低粘度の冷凍機用潤滑油を提供する  
10 ものである。

背景技術

エンジン油、ギヤ油、油圧作動油、タービン油などの通常の潤滑油に要求される性質とは異なり、冷凍機の圧縮機に用いられる潤滑油には、冷凍機が冷媒を使用していることに起因して、かなり異なる特殊な性能が必要とされる。特に、冷凍機用潤滑油としてエステルを使用する場合、潤滑性に加えて、冷媒との相溶性、電気絶縁性、更に、高い加水分解安定性等が要求される。

従来、冷凍機の冷媒としては、分子中に塩素原子を含有するフロン、例えばC  
20 F C - 1 1 (トリクロロモノフルオロメタン)、C F C - 1 2 (ジクロロジフルオロメタン)、H C F C - 2 2 (モノクロロジフルオロメタン) 等のフロンが使用されてきた。ところが、これらの揮発物がオゾン層を破壊し、又、地球温暖化の原因となり、人体や地球環境に様々な悪影響を及ぼすことが徐々に判明するに伴い、C F C は既に製造禁止となり、H C F C は段階的に数量を減らしていくこととが国際的な取り決めとなっている。そこで、近年、塩素原子を含有せず、オゾ

ン層を破壊することのない冷媒として、炭化水素、二酸化炭素、アンモニア等の自然系冷媒及び HFC-134a を代表とする代替フロンに切りかえられつつある。

従来の塩素含有フロンは、鉱油系潤滑油と相溶性が良好であるため、冷凍機用潤滑油として鉱油系潤滑油が用いられていた。冷凍機用潤滑油は、圧縮機から吐出される冷媒と共に冷凍機のシステム内を循環するが、その際に、塩素含有フロンと鉱油系潤滑油との相溶性が良好であるため、冷媒と潤滑油の分離が生じることはなかった。

しかし、HFC-134a 等の代替フロン（ハイドロフルオロカーボン）は、塩素含有フロンに比べて分子極性がより高いため、鉱油系潤滑油との相溶性が不良である。冷媒と潤滑油の相溶性が悪い場合、運転中に冷媒と潤滑油の分離が起こり、圧縮機の潤滑不足から焼き付きを引き起こす原因となる。

そこで、代替フロン用潤滑油として、相溶性の良好なポリグリコール類（ポリアルキレングリコール、ポリエーテル）又はエステル類が使用されるようになってきた。しかし、ポリグリコール類は電気絶縁性に問題があり、カーエアコン圧縮機には使用可能であるが、モーター内蔵型の密閉型冷凍圧縮機には使用不能である。

一方、エステル類は電気絶縁性が高いのでいずれの用途にも使用可能であり、特にネオペンチルポリオールと一価のカルボン酸のエステル（ポリオールエスチル）が実用に供されている。

しかし、これらのポリオールエステルであっても直鎖状カルボン酸のエステルは加水分解安定性に難点があり、加水分解により分解するという欠点があるため、分岐鎖状カルボン酸と直鎖状カルボン酸の混合酸のポリオールエステル又は分岐鎖状カルボン酸のポリオールエステルが用いられている。それでも加水分解安定性は充分でなく、冷凍機の組立や補修の際には空気や水分の管理が必要とされる

など煩雑な操作が要求されている。そのため、更に加水分解安定性に優れたエステルの開発が切望されている。特に、冷凍機用潤滑油に必要とされる、冷媒との相溶性及び電気絶縁性に優れ、更に、高い加水分解安定性を有するエステルの開発が切望されている。

5 一方、従来からヤシ油脂肪酸メチル、ラウリン酸2-エチルヘキシル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸モノエステルは、金属加工油等の基油として用いられている。しかしながら、これらの脂肪族直鎖状カルボン酸モノエステルは加水分解安定性に乏しく、代替フロンとの相溶性も悪く、冷凍機用潤滑油としては適用できなかった。

10 更に、最近では地球温暖化の問題から、温暖化の主要因となっている二酸化炭素の排出量を削減するため、各種冷凍機においても省エネルギー化に対応した高効率機器の開発が進められている。そのような機器ではエネルギー消費を低減するために、使用する部品の材料面からの改善とともに、運転時の摩擦ロスを低減するため潤滑油の低粘度化が必要となってきた。そのような低粘度油としては、40°Cでの動粘度が32 mm<sup>2</sup>/s (VG 32)、15 mm<sup>2</sup>/s (VG 15)、10 mm<sup>2</sup>/s (VG 10)、更にはそれ以下の低粘度特性を有するものまでが必要とされており、低粘度で加水分解安定性に優れたエステルの要望が高まっている。

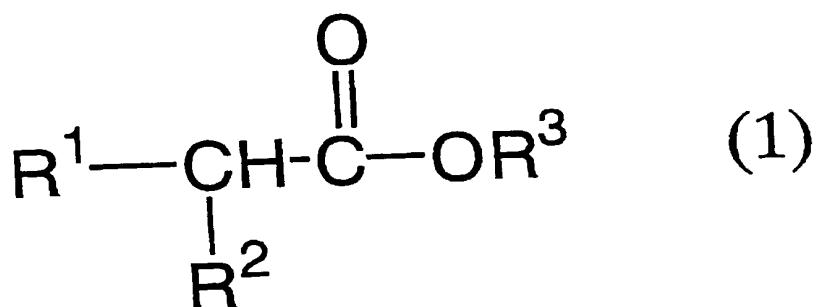
このような状況の中で、本発明の目的は、上記従来の問題点を解消する冷凍機用潤滑油を提供することにある。特に本発明の目的は、加水分解安定性に優れかつ低粘度の冷凍機用潤滑油を提供することにある。

25 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、特定の脂肪族飽和分岐

鎖状カルボン酸と特定の一価アルコールとをエステル化して得られる脂肪族分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルが、加水分解安定性、電気絶縁性及び冷媒相溶性に優れていることを見い出すと共に、冷凍機用潤滑油の低粘度化を図ることを見いだし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

5 すなわち、本発明の冷凍機用潤滑油は、一般式 (1)

10



15 [式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～18の直鎖状アルキル基又は炭素数3～18の分岐鎖状のアルキル基を表し、R<sup>2</sup>は水素原子、炭素数1～18の直鎖状アルキル基又は炭素数3～18の分岐鎖状アルキル基を表す。但し、R<sup>1</sup>で表されるアルキル基の炭素数とR<sup>2</sup>で表されるアルキル基の炭素数との合計は2～18であり、また、R<sup>2</sup>が水素原子のとき、R<sup>1</sup>は分岐鎖状のアルキル基を表す。R<sup>3</sup>は炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐鎖状アルキル基又は炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。]

20 で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの少なくとも1種を含有するものである。

25 更に、上記一般式 (1) で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキ

ルエステルの少なくとも 1 種(I)は、従来の冷凍機用潤滑油(II)、例えば、脂肪酸ポリオールエステル、フタル酸エステル、脂環族ジカルボン酸エステル、ポリビニルエーテル、炭化水素油、ポリアルキレングリコール等と併用した場合も優れた効果を奏し、例えば、成分(I)と(II)との併用系の潤滑油において加水分解安定性が良好である点、成分(I)と(II)との併用系の潤滑油において低粘度化が可能である点等において優れていることが見出された。

従って、本発明は、a)上記一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの少なくとも 1 種と

b)i)脂肪酸ポリオールエステル、

10 ii)フタル酸エステル、

iii)脂環族ジカルボン酸エステル、

iv)ポリビニルエーテル、

v)炭化水素油及び

vi)ポリアルキレングリコール

15 からなる群から選択される少なくとも 1 種

との混合物であって、成分a) : 成分b)の比が重量比で 0.5 : 99.5 ~ 99.

5 : 0.5 である混合物を含有することを特徴とする冷凍機用潤滑油を提供するものもある。

20 また、本発明の冷凍機用潤滑油、特にその成分である上記一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの少なくとも 1 種は、冷媒、特にハイドロフルオロカーボン系冷媒との相溶性が良好であり、該エステルの少なくとも 1 種と、冷媒、特にハイドロフルオロカーボン系冷媒との混合物は、冷凍機の作動流体としても機能することが見出された。

25 よって、本発明は、(I)上記本発明の上記一般式(1)で表される脂肪族飽和分

岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの少なくとも1種と、(II)冷媒（特にハイドロフルオロカーボン系冷媒の少なくとも1種）とを含有する冷凍機用作動流体組成物を提供するものもある。

5 また、本発明は、

(I) a)上記一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの少なくとも1種、及び  
 b)i)脂肪酸ポリオールエステル、ii)フタル酸エステル、iii)脂環族ジカルボン酸エステル、iv)ポリビニルエーテル及び v)炭化水素油及びvi)ポリアルキレングリコールの群から選択される少なくとも1種、並びに  
 10 (II)冷媒（特にハイドロフルオロカーボン系冷媒の少なくとも1種）  
 を含有する冷凍機用作動流体組成物を提供するものもある。

更に、本発明は、上記本発明の冷凍機用潤滑油を用いることを特徴とする冷凍機の潤滑方法、特に、少なくとも1種のハイドロフルオロカーボン系冷媒を用いる冷凍機の潤滑方法を提供するものもある。

更に、本発明は、冷凍機潤滑油としての、冷媒（特に、少なくとも1種のハイドロフルオロカーボン系冷媒）を用いる冷凍機用潤滑油としての、上記一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの使用を  
 20 提供するものもある。

同様に、本発明は、冷凍機用潤滑油としての、冷媒（特に、少なくとも1種のハイドロフルオロカーボン系冷媒）を用いる冷凍機用の潤滑油としての、  
 a)一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの少なくとも1種、及び  
 25

b)i)脂肪酸ポリオールエステル、ii)フタル酸エステル、iii)脂環族ジカルボン酸エステル、iv)ポリビニルエーテル、v)炭化水素油及びvi)ポリアルキレングリコールからなる群から選択される少なくとも1種を含む混合物の使用を提供する。

5

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明で用いる冷凍機の模式図である。

10

#### 発明の詳細な記載

以下、本発明の冷凍機用潤滑油（以下、「冷凍機油」という。）の成分について、詳述する。

15

#### 一般式（1）で表される脂肪族

##### 飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステル

本発明の脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルは、前記一般式（1）で表される。

20

一般式（1）において、R<sup>1</sup>で表されるアルキル基の炭素数とR<sup>2</sup>で表されるアルキル基の炭素数との合計は2～13であるのが好ましく、その場合、R<sup>3</sup>は、炭素数3～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であるのが好ましい。

また、一般式（1）において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が、炭素数1～17の直鎖状アルキル基又は炭素数3～18の分岐鎖状アルキル基であるエステルも好ましい。

25

特に、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の一方が炭素数1～5の直鎖状アルキル基又は炭素数3～

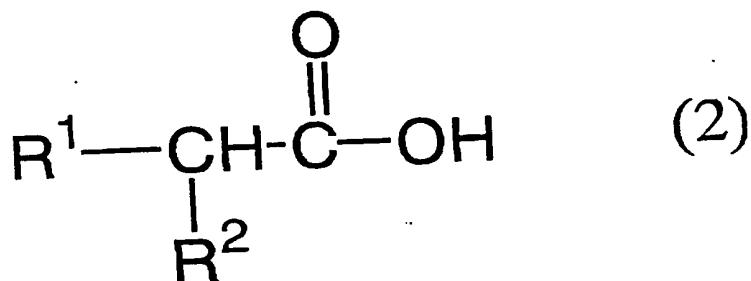
5の分岐鎖状アルキル基であり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の他方が炭素数1～17（特に1～9）の直鎖状アルキル基又は炭素数3～17（特に3～9）の分岐鎖状アルキル基である一般式（1）で表されるエステルも好ましい。

本発明に係る一般式（1）で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステル（以下、「本エステル」という。）は、各種の方法により製造することができる、例えば、対応するカルボン酸と対応するアルコールとのエステル化（脱水縮合反応）、対応するカルボン酸のハライドと対応するアルコールとの脱ハロゲン化水素反応、エステル交換反応等により製造できる。

又、本エステルは、相当する脂肪族不飽和分岐鎖状カルボン酸のアルキルエステル、脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸のアルケニルエステル又は脂肪族不飽和分岐鎖状カルボン酸のアルキルエステル若しくはアルケニルエステルを水添することによっても製造することができる。

一般的には、本エステルは、対応するカルボン酸と対応するアルコールとのエステル化により製造される。より詳しくは、一般式（2）

15



20

[式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、前記に同じである。]

で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸と一般式（3）

25

R<sup>3</sup> - OH

(3)

[式中、R<sup>3</sup>は前記に同じである。]

で表される1価のアルコールとを、公知の方法により、好ましくは窒素等の不活性化ガス雰囲気下において、エステル化触媒の存在下又は無触媒下で加熱攪拌しながらエステル化することにより調製される。

本発明において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、一般式(2)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸由来の基であり、R<sup>1</sup>は、炭素数1～18の直鎖状アルキル基又は炭素数3～18の分岐鎖状のアルキル基を表し、R<sup>2</sup>は、水素原子、炭素数1～10 18の直鎖状アルキル基又は炭素数3～18の分岐鎖状アルキル基を表す。但し、R<sup>1</sup>で表されるアルキル基の炭素数及びR<sup>2</sup>で表されるアルキル基の炭素数の合計は、2～18である。

#### 一般式(2)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸

一般式(2)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸としては、イソブタン酸(2-メチルプロパン酸)、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、イソヘキサン酸、2-エチルブタン酸、2, 3-ジメチルブタン酸、2-メチルペタン酸、イソヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペントン酸、2, 4-ジメチルペントン酸、3-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、イソオクタン酸、2-エチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、2-プロピルペタン酸、イソノナン酸、2-メチルオクタン酸、2-エチルヘプタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、イソデカン酸、2-エチルオクタン酸、2-メチルノナン酸、イソウンデカン酸、イソドデカン酸、イソトリデカン酸、イソテトラデカン酸、2-ペンチルノナン酸、イソペントデカン酸、イソヘキサデカン酸、2-ヘキシリルデカン酸、イソヘプタデカン酸、イソオクタデカン酸、イソノナデ

カン酸、イソイコサン酸が例示される。

好ましくは、炭素数4～15の分岐鎖状カルボン酸であるイソブタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、イソヘキサン酸、2-エチルブタン酸、2, 3-ジメチルブタン酸、2-メチルpentan酸、イソヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルpentan酸、2, 4-ジメチルpentan酸、3-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、イソオクタン酸、2-エチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、2-プロピルpentan酸、イソノナン酸、2-メチルオクタン酸、2-エチルヘプタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、イソデカン酸、2-エチルオクタン酸、2-メチルノナン酸、イソウンデカン酸、イソドデカン酸、イソトリデカン酸、イソテトラデカン酸、2-ペンチルノナン酸、イソペンタデカン酸が推奨される。

更に、一般式(2)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸として、セカノイックC8酸(エクソン化学株式会社製品)、セカノイックC10酸(エクソン化学株式会社製品)、セカノイックC13酸(エクソン化学株式会社製品)等の

15 脂肪酸の混合物を使用してもよい。

一般式(2)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸は、上記カルボン酸を単独で用いることが可能であり、又、2種以上の酸を用いることも可能である。なかでも、より大きな加水分解安定性及び冷媒相溶性を併せ持ったエステルを得るために、カルボキシル基の $\alpha$ 位に2つのアルキル基を有する脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸、すなわち、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が、炭素数1～17の直鎖状アルキル基若しくは炭素数3～17の分岐鎖状アルキル基である分岐鎖状カルボン酸を用いることが望ましい。

特に、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の一方が、炭素数1～5の直鎖状アルキル基又は炭素数3～5の分岐鎖状アルキル基であり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の他方が炭素数1～17、特に3～9の分岐鎖状アルキル基若しくは炭素数3～17、特に3～9の分岐鎖状アル

キル基である分岐鎖状カルボン酸を用いることがより望ましい。

具体的には、イソブタン酸、2-メチルブタン酸、2-エチルブタン酸、2, 3-ジメチルブタン酸、2-メチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2, 4-ジメチルペンタン酸、及び2-エチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、2-プロピルペンタン酸、2-エチルオクタン酸、2-メチルノナン酸、2-ペンチルノナン酸等がより好ましく、金属に対する腐食性が小さい点から、特に、2-エチルヘキサン酸が推奨される。

#### 一般式(3)で表される1価アルコール

一方、本発明においてR<sup>3</sup>は、一般式(3)で表される1価アルコール由来の基であり、炭素数1～20(特に3～12)の直鎖状のアルキル基、炭素数3～20(特に3～12)の分岐鎖状のアルキル基、又は炭素数3～10(特に6～8)のシクロアルキル基が例示される。

具体的なR<sup>3</sup>としては、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、イソヘプチル基、2-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、イソオクチル基、イソノニル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、2, 6-ジメチル-4-ヘプチル基、イソデシル基、イソウンデシル基、イソドデシル基、イソトリデシル基、イソテトラデシル基、イソペンタデシル基、20 イソヘキサデシル基、イソヘプタデシル基、イソオクタデシル基、イソノナデシル基、イソイコシル基、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-イコシル基、シクロヘキ

シル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基等が例示される。特に好ましくは、R<sup>3</sup>は、炭素数3～12の直鎖状又は分岐状の（特に分岐状の）アルキル基又は炭素数6～8のシクロアルキル基（特に、炭素数3～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基）、例えば、イソブチル基、sec-ブチル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、2-エチルヘキシル基、1-メチルヘプチル基、イソオクチル基、イソノニル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、2, 6-ジメチル-4-ヘプチル基、イソデシル基、イソウンデシル基が推奨される。

一般式(3)で表される1価アルコールとしては、炭素数1～20の直鎖状アルコール、炭素数3～20の分岐鎖状アルコール、及び炭素数3～10のシクロアルコールが例示される。

具体的な直鎖状アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、n-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、n-デカノール、n-ウンデカノール、n-ドデカノール、n-トリデカノール、n-テトラデカノール、n-ペンタデカノール、n-ヘキサデカノール、n-オクタデカノール、n-ノナデカノール、n-イコサノールが例示される。

具体的な分岐鎖状アルコールとしては、イソプロパノール、イソブタノール、  
sec-ブタノール、tert-ブタノール、イソペンタノール、イソヘキサノール、  
イソヘプタノール、2-メチルヘキサノール、2-エチルヘキサノール、  
1-メチルヘプタノール、2-メチルヘプタノール、イソオクタノール、イソノ  
ナノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプ  
タノール、イソデカノール、イソウンデカノール、イソドデカノール、イソトリ  
デカノール、イソテトラデカノール、イソペンタデカノール、イソヘキサデカノ  
ール、イソテトラデカノール、イソノナデカノール、イソイコサノール等が例示  
される。

される。

又、具体的なシクロアルコールとしては、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール等が例示される。

上記アルコールの中でも、より優れた潤滑性を有する点で直鎖状アルコール若しくはシクロアルコールが望ましく、特に炭素数3～12の直鎖状アルコール及び炭素数6～8のシクロアルコール、例えば、n-プロパノール、n-ブタノール、n-ペントノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、n-デカノール、n-ウンデカノール、n-ドデカノール、シクロヘキサノールが好ましい。

一方、より優れた冷媒相溶性若しくは加水分解安定性を有する点で分岐鎖状アルコールが好ましく、特に炭素数3～12の分岐鎖状アルコール、例えば、イソプロパノール、イソブタノール、sec-ブタノール、イソヘプタノール、2-エチルヘキサノール、1-メチルヘプタノール、イソオクタノール、イソノナノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、イソデカノール、イソウンデカノールが好ましい。

更に、潤滑性、冷媒相溶性、加水分解安定性、電気絶縁性等の冷凍機油に要求される物性のバランスを考慮すると、一般式(3)で表されるアルコールとしては、炭素数3～12の直鎖状又は分岐状の(特に分岐状の)アルコール又は炭素数6～8のシクロアルコール、例えば、イソプロパノール、イソブタノール、sec-ブタノール、シクロヘキサノール、n-ヘプタノール、イソヘプタノール、2-エチルヘキサノール、1-メチルヘプタノール、イソオクタノール、イソノナノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、イソデカノール、イソウンデカノールがより好ましい。

一般式(3)で表されるアルコールは、各々を単独でエステル化反応に供することが可能であり、又、2種以上のアルコールを混合して用いることも可能であ

る。

アルコールを混合して用いる場合の組み合わせとしては、具体的には、イソブタノール/2-エチルヘキサノール、イソブタノール/n-オクタノール、イソブタノール/イソナノノール、イソブタノール/3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、イソブタノール/イソデカノール、イソブタノール/n-テカノール、イソブタノール/n-ウンデカノール、イソブタノール/イソウンデカノール、イソブタノール/n-ドデカノール、2-エチルヘキサノール/n-オクタノール、2-エチルヘキサノール/イソナノノール、2-エチルヘキサノール/3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、2-エチルヘキサノール/n-デカノール、2-エチルヘキサノール/n-ウンデカノール、2-エチルヘキサノール/イソウンデカノール、2-エチルヘキサノール/n-オクタノール/n-オクタノール/イソナノノール、n-オクタノール/n-ドデカノール、n-オクタノール/3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、n-オクタノール/イソデカノール、n-オクタノール/n-テカノール、n-オクタノール/n-ウンデカノール、n-オクタノール/n-オクタノール/イソウンデカノール、n-オクタノール/n-ドデカノール、n-オクタノール/イソナノノール/3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、イソノナノール/n-イソデカノール、イソノナノール/n-テカノール、イソノナノール/n-ウンデカノール、イソノナノール/イソウンデカノール、イソノナノール/n-ドデカノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール/n-イソデカノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール/n-デカノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール/n-ウンデカノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール/n-ドデカノールなどが好ましい。

2種以上のアルコール、特に2種のアルコールを混合して用いる場合、そのモル比率として95:5~5:95、好ましくは90:10~10:90、更に好

ましくは70:30~30:70が挙げられる。

特に、冷媒相溶性、加水分解安定性及び潤滑性のバランスを重視する場合は、直鎖状のアルコールと分岐鎖状のアルコールとを併用することがより好ましい。

直鎖状のアルコールと分岐鎖状のアルコールとを併用する場合、更に冷媒相溶性及び加水分解安定性に優れる点で、炭素数12~20の直鎖状のアルコールの含有量が全アルコール中の5~50モル%であることが推奨される。

### エステル化

エステル化反応を行うに際し、各々の原料の使用量としては、例えば、一般式(2)で表されるカルボン酸1当量に対して一般式(3)で表されるアルコールを1~1.5当量、好ましくは1.05当量~1.2当量程度用いる。

更に、一般式(2)で表されるカルボン酸又は一般式(3)で表されるアルコールの代わりに当該カルボン酸の低級アルコールエステルおよび/又は当該アルコールの酢酸エステル、プロピオン酸エステル等の一般式(3)で表されるアルコールの炭素数1~4の低級アルカン酸エステルを用いて、エステル交換反応により本エステルを得ることも可能である。

又、エステル化反応に用いる酸成分及びアルコール成分ともに、不純物をできるだけ含まないものを原料として用いることが好ましい。不純物としては、金属化合物、ヘテロ原子含有化合物(硫黄含有化合物、窒素含有化合物、リン含有化合物など)、含酸素有機化合物(過酸化物、カルボニル化合物など)が挙げられる。

エステル化触媒としては、ルイス酸類、アルカリ金属類、スルホン酸類等が例示され、具体的には、ルイス酸として、アルミニウム誘導体、スズ誘導体、チタン誘導体が例示され、アルカリ金属類としてナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド等が例示され、更に、スルホン酸類としてパラトルエンスルホン酸、

メタンスルホン酸、硫酸等が例示される。又、酸性イオン交換樹脂等も使用することができる。その中でも炭素数3～8のテトラアルキルチタネート、酸化チタン、炭素数1～4のナトリウムアルコキシド、水酸化ナトリウム、炭素数3～12の脂肪酸スズ、酸化スズが好ましい。その使用量は、例えば、一般式(2)で表されるカルボン酸及び一般式(3)で表されるアルコールの総重量に対して0.5重量%～1重量%程度である。

エステル化温度としては、100℃～230℃が例示され、通常、3時間～30時間で反応は完結する。

エステル化においては、反応により生成する水の留出を促進するために、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサンなどの水同伴剤を使用することが可能である。

又、エステル化反応時に原料、生成エステル及び有機溶媒(水同伴剤)の酸化劣化により酸化物、過酸化物、カルボニル化合物などの含酸素有機化合物を生成すると吸水性、加水分解安定性、電気絶縁性に悪影響を与えるため、系内を窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下又は不活性ガス気流下で反応を行うことが望ましい。

エステル化反応終了後、過剰の原料を減圧下又は常圧下にて留去する。引き続き、慣用の精製方法、例えば、液液抽出、減圧蒸留、活性炭処理等の吸着精製等により、生成エステルを精製することができる。

得られるエステルには製造方法により各種の不純物が混在している場合がある。そのような不純物としては酸性化合物、金属化合物(有機金属化合物、無機金属化合物)、ヘテロ原子含有化合物(硫黄含有化合物、窒素含有化合物、リン含有化合物など)、含酸素有機化合物(過酸化物、カルボニル化合物など)が挙げられる。これらの不純物は、加水分解安定性、電気絶縁性、熱安定性の不良を招くほか、金属部分の腐食やスラッジの発生を引き起こす原因となる。

酸性化合物の除去方法としては、未反応原料酸の蒸留による分離、アルカリによる十分な中和処理と十分な水洗、若しくは酸除去効果のある吸着剤での精製処理等が挙げられる。金属化合物の除去方法としては、金属触媒に対しては、必要に応じて加水分解を施した後に濾過除去をすること、及び、更に金属除去効果のある吸着剤で精製処理をすることなどが挙げられる。また、中和処理時に用いたアルカリ金属に対しては、十分な水洗による除去、及び、更に金属除去効果のある吸着剤で精製処理をすることなどが挙げられる。ヘテロ原子化合物の除去方法としては、硫黄系、リン系の触媒に対し、アルカリによる十分な中和処理と水洗、及び、ヘテロ原子除去効果のある吸着剤での精製処理等が挙げられる。過酸化物、カルボニル化合物の除去方法としては、水素化ホウ素ナトリウム、水素化アルミニウムリチウムなどの金属水素化物による還元処理などが挙げられる。

精製時に用いられる具体的な吸着剤としては、天然若しくは合成の吸着剤が挙げられ、具体的には、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、シリカアルミナ、活性白土、ゼオライト、マグネシア、カルシア、珪藻土、ハイドロタルサイトのほか、非スルホン酸系のイオン交換樹脂、合成ハイドロタルサイトなどの合成吸着剤が例示される。使用量は、吸着剤の種類によっても異なるが、通常、エステルの理論収量に対し、0.01～5重量%、好ましくは、0.05～5重量%が推奨される。

特に、室温～110℃の温度で、好ましくは室温～90℃の温度で、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、活性白土、ゼオライト、ハイドロタルサイト、非スルホン酸系のイオン交換樹脂、合成ハイドロタルサイトの群から選択される1種若しくは2種以上の吸着剤を用いて精製したエステルは、下記の(a)～(h)の物性を有し、冷凍機用潤滑油として特に好適である。

(a)本エステルは、その全酸価が0.1mgKOH/g以下、好ましくは0.05mgKOH/g以下、更に好ましくは0.03mgKOH/g以下であることが推奨される。全酸

価が0. 1 mgKOH/g以下であれば、良好な加水分解安定性が得られ易く、金属に対する腐食性がより小さくなる傾向が認められる。

(b)本エステルにおいては、JIS-K-2272に定義される灰分又は硫酸灰分が、30 ppm以下、好ましくは10 ppm以下、更に好ましくは5 ppm以下であることが推奨される。上記灰分又は硫酸灰分が30 ppm以下であれば、良好な加水分解安定性、熱安定性が得られ易い。

(c)本エステルにおいては、その硫黄含量が50 ppm以下、好ましくは30 ppm以下、更に好ましくは10 ppm以下であることが推奨される。硫黄含量が50 ppm以下であれば、良好な加水分解安定性、熱安定性が得られ易い。

(d)本エステルにおいては、そのリン含量が50 ppm以下、好ましくは30 ppm以下、更に好ましくは10 ppm以下であることが推奨される。リン含量が50 ppm以下であれば、良好な加水分解安定性、熱安定性が得られ易い。

(e)本エステルにおいては、その水酸基価が5 mgKOH/g以下、好ましくは3 mgKOH/g以下であることが推奨される。水酸基価が5 mgKOH/g以下であれば、エステルの吸湿性が少なくなり、良好な加水分解安定性、電気絶縁性が得られやすい。

(f)本エステルにおいては、その過酸化物価が1.0 meq/kg以下、好ましくは0.5 meq/kg以下であることが推奨される。過酸化物価が1.0 meq/kg以下であれば、良好な熱安定性が得られ易い。

(g)本エステルにおいては、そのカルボニル価が5.0以下、好ましくは3.0以下、更に好ましくは1.0以下であることが推奨される。カルボニル価が5.0以下であると、良好な熱安定性が得られ易い。

(h)本エステルにおいては、その色相がハーゼン色数で100以下、好ましくは50以下、更に好ましくは30以下であることが推奨される。色数が100以下であると、良好な熱安定性が得られ易い。

本エステル

上記方法で得られる本エステルとして具体的には、イソブタン酸イソプロピル、イソブタン酸イソブチル、イソブタン酸 (sec-ブチル)、イソブタン酸イソペンチル、イソブタン酸シクロヘキシル、イソブタン酸イソヘプチル、イソブタ  
5 ン酸 (2-エチルヘキシル)、イソブタン酸 (1-メチルヘプチル)、イソブタ  
ン酸イソオクチル、イソブタン酸イソノニル、イソブタン酸 (3, 5, 5-トリ  
メチルヘキシル)、イソブタン酸 (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、イソブ  
タン酸イソデシル、イソブタン酸イソウンデシル、イソブタン酸 (n-プロピ  
ル)、イソブタン酸 (n-ブチル)、イソブタン酸 (n-ペンチル)、イソブタ  
10 ン酸 (n-ヘキシル)、イソブタン酸 (n-ヘプチル)、イソブタン酸 (n-オ  
クチル)、イソブタン酸 (n-ノニル)、イソブタン酸 (n-デシル)、イソブ  
タン酸 (n-ウンデシル)、イソブタン酸 (n-ドデシル)、2-メチルブタ  
15 酸イソプロピル、2-メチルブタノ酸イソブチル、2-メチルブタノ酸 (sec  
-ブチル)、2-メチルブタノ酸イソペンチル、2-メチルブタノ酸シクロヘキ  
シル、2-メチルブタノ酸イソヘプチル、2-メチルブタノ酸 (2-エチルヘキ  
シル)、2-メチルブタノ酸 (1-メチルヘプチル)、2-メチルブタノ酸イソ  
オクチル、2-メチルブタノ酸イソノニル、2-メチルブタノ酸 (3, 5, 5-  
トリメチルヘキシル)、2-メチルブタノ酸 (2, 6-ジメチル-4-ヘプチ  
ル)、2-メチルブタノ酸イソデシル、2-メチルブタノ酸イソウンデシル、2  
20 -メチルブタノ酸 (n-プロピル)、2-メチルブタノ酸 (n-ブチル)、2-  
メチルブタノ酸 (n-ペンチル)、2-メチルブタノ酸 (n-ヘキシル)、2-  
メチルブタノ酸 (n-ヘプチル)、2-メチルブタノ酸 (n-オクチル)、2-  
メチルブタノ酸 (n-ノニル)、2-メチルブタノ酸 (n-デシル)、2-メチ  
ルブタノ酸 (n-ウンデシル)、2-メチルブタノ酸 (n-ドデシル)、2-エ  
25 チルブタノ酸イソプロピル、2-エチルブタノ酸イソブチル、2-エチルブタ

酸 (sec-ブチル)、2-エチルブタン酸イソペンチル、2-エチルブタン酸  
 シクロヘキシル、2-エチルブタン酸イソヘプチル、2-エチルブタン酸 (2-  
 エチルヘキシル)、2-エチルブタン酸 (1-メチルヘプチル)、2-エチルブ  
 タン酸イソオクチル、2-エチルブタン酸イソノニル、2-エチルブタン酸 (3,  
 5, 5-トリメチルヘキシル)、2-エチルブタン酸 (2, 6-ジメチル-4-  
 ヘプチル)、2-エチルブタン酸イソデシル、2-エチルブタン酸イソウンデシ  
 ル、2-エチルブタン酸 (n-プロピル)、2-エチルブタシ酸 (n-ブチル)、  
 2-エチルブタン酸 (n-ペンチル)、2-エチルブタン酸 (n-ヘキシル)、  
 2-エチルブタン酸 (n-ヘプチル)、2-エチルブタン酸 (n-オクチル)、  
 2-エチルブタン酸 (n-ノニル)、2-エチルブタン酸 (n-デシル)、2-  
 エチルブタン酸 (n-ウンデシル)、2-エチルブタン酸 (n-ドデシル)、2,  
 3-ジメチルブタン酸イソプロピル、2, 3-ジメチルブタン酸イソブチル、2,  
 3-ジメチルブタン酸 (sec-ブチル)、2, 3-ジメチルブタン酸イソペン  
 チル、2, 3-ジメチルブタン酸シクロヘキシル、2, 3-ジメチルブタン酸イ  
 チル、2, 3-ジメチルブタン酸 (2-エチルヘキシル)、2, 3-ジメチ  
 ルブタン酸 (1-メチルヘプチル)、2, 3-ジメチルブタン酸イソオクチル、  
 2, 3-ジメチルブタン酸イソノニル、2, 3-ジメチルブタン酸 (3, 5, 5-  
 トリメチルヘキシル)、2, 3-ジメチルブタン酸 (2, 6-ジメチル-4-  
 ヘプチル)、2, 3-ジメチルブタン酸イソデシル、2, 3-ジメチルブタン酸  
 (n-ブチル)、2, 3-ジメチルブタン酸 (n-ペンチル)、2,  
 3-ジメチルブタン酸 (n-ヘキシル)、2, 3-ジメチルブタン酸 (n-ヘプ  
 チル)、2, 3-ジメチルブタン酸 (n-オクチル)、2, 3-ジメチルブタ  
 ナ (n-ノニル)、2, 3-ジメチルブタン酸 (n-デシル)、2, 3-ジメチ  
 ルブタン酸 (n-ウンデシル)、2, 3-ジメチルブタン酸 (n-ドデシル)、  
 25 ルブタン酸 (n-ウンデシル)、2, 3-ジメチルブタン酸 (n-ドデシル)、

2-メチルペンタン酸イソプロピル、2-メチルペンタン酸イソブチル、2-メチルペンタン酸 (sec-ブチル)、2-メチルペンタン酸イソペンチル、2-メチルペンタン酸シクロヘキシル、2-メチルペンタン酸イソヘプチル、2-メチルペンタン酸 (2-エチルヘキシル)、2-メチルペンタン酸 (1-メチルヘプチル)、2-メチルペンタン酸イソオクチル、2-メチルペンタン酸イソノニル、2-メチルペンタン酸 (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、2-メチルペンタン酸 (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、2-メチルペンタン酸イソデシル、2-メチルペンタン酸イソウンデシル、2-メチルペンタン酸 (n-プロピル)、2-メチルペンタン酸 (n-ブチル)、2-メチルペンタン酸 (n-ペンチル)、2-メチルペンタン酸 (n-ヘキシル)、2-メチルペンタン酸 (n-ヘプチル)、2-メチルペンタン酸 (n-オクチル)、2-メチルペンタン酸 (n-ノニル)、2-メチルペンタン酸 (n-デシル)、2-メチルペンタン酸 (n-ウンデシル)、2-メチルペンタン酸 (n-ドデシル)、2-メチルヘキサン酸イソプロピル、2-メチルヘキサン酸イソブチル、2-メチルヘキサン酸 (sec-ブチル)、2-メチルヘキサン酸イソペンチル、2-メチルヘキサン酸シクロヘキシル、2-メチルヘキサン酸イソヘプチル、2-メチルヘキサン酸 (2-エチルヘキシル)、2-メチルヘキサン酸 (1-メチルヘプチル)、2-メチルヘキサン酸イソオクチル、2-メチルヘキサン酸イソノニル、2-メチルヘキサン酸 (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、2-メチルヘキサン酸 (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、2-メチルヘキサン酸イソウンデシル、2-メチルヘキサン酸 (n-プロピル)、2-メチルヘキサン酸 (n-ブチル)、2-メチルヘキサン酸 (n-ペンチル)、2-メチルヘキサン酸 (n-ヘキシル)、2-メチルヘキサン酸 (n-ヘプチル)、2-メチルヘキサン酸 (n-オクチル)、2-メチルヘキサン酸 (n-ノニル)、2-メチルヘキサン酸 (n-デシル)、2-メチルヘキサン酸 (n-ウンデシル)

ル)、2-メチルヘキサン酸(n-ドデシル)、2-エチルpentan酸イソプロピル、2-エチルpentan酸イソブチル、2-エチルpentan酸(sec-ブチル)、2-エチルpentan酸イソペンチル、2-エチルpentan酸シクロヘキシル、2-エチルpentan酸イソヘプチル、2-エチルpentan酸(2-エチルヘキシル)、2-エチルpentan酸(1-メチルヘプチル)、2-エチルpentan酸酸イソオクチル、2-エチルpentan酸イソノニル、2-エチルpentan酸(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、2-エチルpentan酸(2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、2-エチルpentan酸イソデシル、2-エチルpentan酸イソウンデシル、2-エチルpentan酸(n-プロピル)、2-エチルpentan酸(n-ブチル)、2-エチルpentan酸(n-ペンチル)、2-エチルpentan酸(n-ヘキシル)、2-エチルpentan酸(n-ヘプチル)、2-エチルpentan酸(n-オクチル)、2-エチルpentan酸(n-ノニル)、2-エチルpentan酸(n-デシル)、2-エチルpentan酸(n-ウンデシル)、2-エチルpentan酸(n-ドデシル)、2, 4-ジメチルpentan酸イソプロピル、2, 15 4-ジメチルpentan酸イソブチル、2, 4-ジメチルpentan酸(sec-ブチル)、2, 4-ジメチルpentan酸イソペンチル、2, 4-ジメチルpentan酸シクロヘキシル、2, 4-ジメチルpentan酸イソヘプチル、2, 4-ジメチルpentan酸(2-エチルヘキシル)、2-エチルpentan酸(1-メチルヘプチル)、2, 4-ジメチルpentan酸イソオクチル、2, 4-ジメチルpentan酸(n-ヘキシル)、2, 4-ジメチルpentan酸(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、2, 4-ジメチルpentan酸(2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、2, 4-ジメチルpentan酸イソウンデシル、2, 4-ジメチルpentan酸(n-プロピル)、2, 4-ジメチルpentan酸(n-ブチル)、2, 4-ジメチルpentan酸(n-ペンチル)、2, 4-ジメチルpentan酸(n-ヘプチル)、25 メチルpentan酸(n-ヘキシル)、2, 4-ジメチルpentan酸(n-ヘプチ

ル)、2, 4-ジメチルpentan酸 (n-オクチル)、2, 4-ジメチルpentan酸 (n-ノニル)、2, 4-ジメチルpentan酸 (n-デシル)、2, 4-ジメチルpentan酸 (n-ウンデシル)、2, 4-ジメチルpentan酸 (n-ドデシル)、2-エチルヘキサン酸イソプロピル、2-エチルヘキサン酸イソブチル、  
5 2-エチルヘキサン酸 (sec-ブチル)、2-エチルヘキサン酸イソペンチル、2-エチルヘキサン酸シクロヘキシル、2-エチルヘキサン酸イソヘプチル、2-エチルヘキサン酸 (2-エチルヘキシル)、2-エチルヘキサン酸 (1-メチルヘプチル)、2-エチルヘキサン酸イソオクチル、2-エチルヘキサン酸イソノニル、2-エチルヘキサン酸 (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、2-エチ  
10 ルヘキサン酸 (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、2-エチルヘキサン酸イソデシル、2-エチルヘキサン酸イソウンデシル、2-エチルヘキサン酸 (n-ブロピル)、2-エチルヘキサン酸 (n-ブチル)、2-エチルヘキサン酸 (n-ペンチル)、2-エチルヘキサン酸 (n-ヘキシル)、2-エチルヘキサン酸 (n-ヘプチル)、2-エチルヘキサン酸 (n-オクチル)、2-エチルヘキサ  
15 ン酸 (n-ノニル)、2-エチルヘキサン酸 (n-デシル)、2-エチルヘキサン酸 (n-ウンデシル)、2-エチルヘキサン酸 (n-ドデシル)、2-メチルヘプタン酸イソプロピル、2-メチルヘプタン酸イソブチル、2-メチルヘプタ  
ン酸 (sec-ブチル)、2-メチルヘプタン酸イソペンチル、2-メチルヘプ  
20 タン酸シクロヘキシル、2-メチルヘプタン酸イソヘプチル、2-メチルヘプタ  
ン酸 (2-エチルヘキシル)、2-メチルヘプタン酸 (1-メチルヘプチル)、2-メチルヘプタン酸イソオクチル、2-メチルヘプタン酸イソノニル、2-メチルヘプタン酸 (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、2-メチルヘプタン酸  
25 (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、2-メチルヘプタン酸イソデシル、2-メチルヘプタン酸イソウンデシル、2-メチルヘプタン酸 (n-ブロピル)、2-メチルヘプタン酸 (n-ブチル)、2-メチルヘプタン酸 (n-ペンチル)、

2-メチルヘプタン酸 (n-ヘキシル)、2-メチルヘプタン酸 (n-ヘプチル)、2-メチルヘプタン酸 (n-オクチル)、2-メチルヘプタン酸 (n-ノニル)、2-メチルヘプタン酸 (n-デシル)、2-メチルヘプタン酸 (n-ウンデシル)、2-メチルヘプタン酸 (n-ドデシル)、2-プロピルペンタン酸イソプロピル、2-プロピルペンタン酸 (sec-ブチル)、2-プロピルペンタン酸イソペンチル、2-プロピルペンタン酸シクロヘキシル、2-プロピルペンタン酸イソヘプチル、2-プロピルペンタン酸 (2-エチルヘキシル)、2-プロピルペンタン酸 (1-メチルヘプチル)、2-プロピルペンタン酸イソオクチル、2-プロピルペンタン酸イソノニル、2-プロピルペンタン酸 (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、2-プロピルペンタン酸 (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、2-プロピルペンタン酸イソデシル、2-プロピルペンタン酸イソウンデシル、2-プロピルペンタン酸 (n-ブチル)、2-プロピルペン (n-プロピル)、2-プロピルペンタン酸 (n-ヘキシル)、2-プロピル酸 (n-ペニチル)、2-プロピルペンタン酸 (n-ヘプチル)、2-プロピルペンタン酸 (n-オクチル)、2-プロピルペンタン酸 (n-ノニル)、2-プロピルペンタン酸 (n-デシル)、2-プロピルペンタン酸 (n-ウンデシル)、2-プロピルペンタン酸 (n-ドデシル)、2-エチルオクタン酸イソプロピル、2-エチルオクタン酸イソブチル、2-エチルオクタン酸 (sec-ブチル)、2-エチルオクタン酸イソペンチル、2-エチルオクタン酸シクロヘキシル、2-エチルオクタン酸イソノニル、2-エチルオクタン酸 (2-エチルヘキシル)、2-エチルオクタノン酸 (1-メチルヘプチル)、2-エチルオクタン酸イソオクチル、2-エチルオクタン酸イソノニル、2-エチルオクタン酸 (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、2-エチルオクタン酸イソデシル、2-エチルオクタン酸イソウンデシル、2-エチルオクタノン酸イソデシル、2-エチルオクタン酸イソウンデシル、2-エチルオクタノン酸イソノニル

タン酸 (n-プロピル)、2-エチルオクタン酸 (n-ブチル)、2-エチルオクタン酸 (n-ペンチル)、2-エチルオクタン酸 (n-ヘキシル)、2-エチルオクタン酸 (n-ヘプチル)、2-エチルオクタン酸 (n-オクチル)、2-エチルオクタン酸 (n-ノニル)、2-エチルオクタン酸 (n-デシル)、2-エチルオクタン酸 (n-ウンデシル)、2-エチルオクタン酸 (n-ドデシル)、2-メチルノナン酸イソプロピル、2-メチルノナン酸イソブチル、2-メチルノナン酸 (sec-ブチル)、2-メチルノナン酸イソペンチル、2-メチルノナン酸シクロヘキシル、2-メチルノナン酸イソヘプチル、2-メチルノナン酸 (2-エチルヘキシル)、2-メチルノナン酸 (1-メチルヘプチル)、2-メチルノナン酸イソオクチル、2-メチルノナン酸イソノニル、2-メチルノナン酸 (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、2-メチルノナン酸 (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、2-メチルノナン酸イソデシル、2-メチルノナン酸イソウンデシル、2-メチルノナン酸 (n-プロピル)、2-メチルノナン酸 (n-ブチル)、2-メチルノナン酸 (n-ペンチル)、2-メチルノナン酸 (n-ヘキシル)、2-メチルノナン酸 (n-ヘプチル)、2-メチルノナン酸 (n-オクチル)、2-メチルノナン酸 (n-ノニル)、2-メチルノナン酸 (n-デシル)、2-メチルノナン酸 (n-ウンデシル) 及び2-メチルノナン酸 (n-ドデシル) よりなる群から選択される少なくとも1種のエステル等が例示される。

上記エステルの中でも、加水分解安定性に優れ、金属に対する腐食性が小さい点で、2-エチルヘキサン酸の炭素数3～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキルエステル又は炭素数6～8のシクロアルキルエステル、例えば、2-エチルヘキサン酸イソプロピル、2-エチルヘキサン酸イソブチル、2-エチルヘキサン酸 (sec-ブチル)、2-エチルヘキサン酸イソペンチル、2-エチルヘキサン酸シクロヘキシル、2-エチルヘキサン酸イソヘプチル、2-エチルヘキサン酸 (2-エチルヘキシル)、2-エチルヘキサン酸 (1-メチルヘプチル)、2-

エチルヘキサン酸イソオクチル、2-エチルヘキサン酸イソノニル、2-エチルヘキサン酸(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、2-エチルヘキサン酸(2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、2-エチルヘキサン酸イソデシル、2-エチルヘキサン酸イソウンデシル、2-エチルヘキサン酸(n-プロピル)、2-エチルヘキサン酸(n-ブチル)、2-エチルヘキサン酸(n-ペンチル)、2-エチルヘキサン酸(n-ヘキシル)、2-エチルヘキサン酸(n-ヘプチル)、2-エチルヘキサン酸(n-オクチル)、2-エチルヘキサン酸(n-ノニル)、2-エチルヘキサン酸(n-デシル)、2-エチルヘキサン酸(n-ウンデシル)、2-エチルヘキサン酸(n-ドデシル)等が推奨される。

更に、2-エチルヘキサン酸エステルの中でも、更に冷媒相溶性、電気絶縁性に優れる点で、2-エチルヘキサン酸イソプロピル、2-エチルヘキサン酸イソブチル、2-エチルヘキサン酸(sec-ブチル)、2-エチルヘキサン酸シクロヘキシル、2-エチルヘキサン酸(n-ヘプチル)、2-エチルヘキサン酸イソヘプチル、2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)、2-エチルヘキサン酸(1-メチルヘプチル)、2-エチルヘキサン酸イソオクチル、2-エチルヘキサン酸イソノニル、2-エチルヘキサン酸(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、2-エチルヘキサン酸(2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、2-エチルヘキサン酸イソデシル、2-エチルヘキサン酸イソウンデシルから選ばれる少なくとも1種を用いることが推奨される。

本発明の本エステルは、その体積固有抵抗率が $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、特に $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、更に好ましくは $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが推奨される。体積固有抵抗率が $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ に満たないときには、良好な電気絶縁性が得られにくくなる。

本発明の本エステルは、冷媒との二層分離温度が $10^{\circ}\text{C}$ 以下を有し、特に $0^{\circ}\text{C}$ 以下、更に好ましくは $-10^{\circ}\text{C}$ 以下であることが望ましい。

本発明の本エステルは、その40℃における動粘度が0.5~15mm<sup>2</sup>/sの範囲を有し、特に40℃における動粘度が0.5~10mm<sup>2</sup>/sの範囲にあるものがより好ましい。

一般に、エステルが水と共存する状態で高温にさらされたとき、所定のカルボン酸とアルコールに分解する。冷凍機用潤滑油においても圧縮機の作動中の摩擦により、非常に高温な条件にさらされることがわかっている。その際、冷凍機システム内に水が共存した場合、潤滑油であるエステルとの間には加水分解が起こる可能性がある。ここでエステルを加熱処理後の全酸価の上昇が小さければ加水分解が抑制されていることを示すものであり、安定性が大と考えられる。この方法で比較すると、例えば、低粘度用の冷凍機用潤滑油として用いることが可能なポリオールエステルは、全酸価の上昇が大きく、油中に浸漬した鉄片の重量変化が大きく、鉄、銅、アルミニウム等の金属片の表面も腐食などにより状態が変化する。

これに対し、本エステルは酸価の上昇が小さく、又、鉄及び銅における金属表面の外観の変化も殆ど観察されない高度の耐加水分解性を有する。

#### 本エステルと他の基油との併用

更に、本発明の冷凍機用潤滑油は、発明の効果に影響を及ぼさない範囲内で更に他の基油（以下「併用基油」という）の少なくとも1種の化合物を混合して冷凍機用潤滑油を調製することができる。

本発明において、一般式（1）で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステル(a)と併用基油(b)との使用量としては、重量比で(a):(b)=0.5:99.5~99.5:0.5が例示され、好ましくは(a):(b)=5:95~95:5が推奨され、より好ましくは(a):(b)=1.5:85~85:1.5が推奨され

る。

併用基油としては、(b1)炭化水素油、(b2)本エステル以外の有機酸エステル、(b3)ポリアルキレングリコール、(b4)ポリビニルエーテル、(b5)ポリフェニルエーテル、(b6)アルキルフェニルエーテル、(b7)シリコーン油よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物が例示できる。以下、これらについて説明する。

#### (b1)炭化水素油

炭化水素油としては、石油の精製によって得られる(b1-1)炭化水素油（鉱物油）、(b1-2)ポリ- $\alpha$ -オレフィン、(b1-3)ポリブテン、(b1-4)アルキルベンゼン、(b1-5)アルキルナフタレン、(b1-6)フィッシャートロプシュ法 (Fischer-Tröpsch process) によって得られる合成炭化水素の異性化油などの合成炭化水素油が例示される。

(b1-1)鉱物油としては溶剤精製鉱油、水素化精製鉱油、ワックス異性化油が挙げられるが、通常、100°Cにおける動粘度が1.0～40 mm<sup>2</sup>/s、好ましくは2.0～30 mm<sup>2</sup>/sの範囲にあるものが用いられる。

(b1-2)ポリ- $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数2～16の $\alpha$ -オレフィン（例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン等）の重合体又は共重合体であって100°Cにおける動粘度が1.0～40 mm<sup>2</sup>/s、粘度指数が100以上のものが例示され、特に100°Cにおける動粘度が2.0～30 mm<sup>2</sup>/sで、粘度指数が120以上のものが好ましい。

(b1-3)ポリブテンとしてはイソブチレンを重合したもの、イソブチレンをノルマルブチレンと共に重合したものがあり、一般に100°Cの動粘度が2.0～60 000 mm<sup>2</sup>/sの広範囲のものが挙げられる。

(b1-4)アルキルベンゼンとしては、炭素数1～40の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基で置換された、分子量が200～450であるモノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、トライアルキルベンゼン、テトラアルキルベンゼン等が例示される。なかでも、冷凍機油としての長期安定性の点で、炭素数1～20のアルキル基を有し、1個又は2個のアルキル基を有するものが好ましい。又、冷凍機油としての長期安定性の点では分岐鎖状のアルキル基が好ましい。具体的なアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペニチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-イコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、イソヘプチル基、イソオクチル基、イソノニル基、イソデシル基、イソウンデシル基、イソドデシル基、イソトリデシル基、イソテトラデシル基、イソペンタデシル基、イソヘキサデシル基、イソヘプタデシル基、イソオクタデシル基、イソノナデシル基、イソイコシル基が例示される。

(b1-5)アルキルナフタレンとしては、炭素数1～30の直鎖又は分岐のアルキル基で置換されたモノアルキルナフタレン、ジアルキルナフタレン等が例示される。

20 (b2)本エステル以外の有機酸エステル

本エステル以外の有機酸エステルとしては、(b2-1)脂肪族飽和直鎖状カルボン酸モノエステル、(b2-2)脂肪族二塩基酸エステル、(b2-3)芳香族ポリカルボン酸エステル、(b2-4)脂環族ジカルボン酸エステル、(b2-5)脂肪酸ポリオールエステル及び(b2-6)その他のエステルが例示される。

25 (b2-1)脂肪族飽和直鎖状カルボン酸モノエステルとしては、炭素数3～18の

直鎖状モノカルボン酸と炭素数3～22の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族アルコールとのフルエステル等が挙げられる。

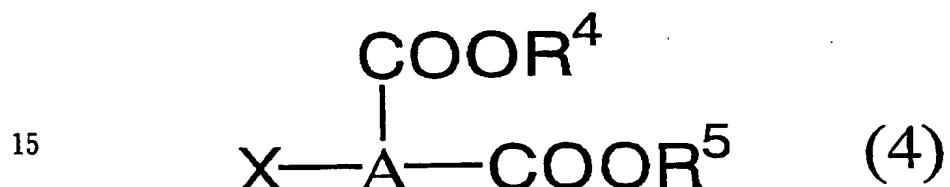
(b2-2)脂肪族二塩基酸エステルとしては、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ドデカン-2酸等の炭素数6～12の脂肪族ジカルボン酸と炭素数3～25の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族アルコールとのフルエステル等が挙げられる。

(b2-3)芳香族ポリカルボン酸エステルとしては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸若しくはその無水物と炭素数3～22の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂10肪族アルコールとのフルエステル等が挙げられる。

なかでも、フタル酸と、炭素数1～18の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族アルコール又は炭素数3～10のシクロアルコールとのフルエステルが好ましく、例えば、フタル酸エステルとしては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ(n-プロピル)、フタル酸ジ(n-ブチル)、フタル酸ジ(n-ペンチル)、フタル酸ジ(n-ヘキシル)、フタル酸ジ(n-ヘプチル)、フタル酸ジ(n-オクチル)、フタル酸ジ(n-ノニル)、フタル酸ジ(n-デシル)、フタル酸ジ(n-ウンデシル)、フタル酸ジ(n-ドデシル)、フタル酸ジ(n-トリデシル)、フタル酸ジ(n-テトラデシル)、フタル酸ジ(n-ヘンタデシル)、フタル酸ジ(n-ヘキサデシル)、フタル酸ジ(n-ヘプタデシル)、フタル酸ジ(n-オクタデシル)、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸(sec-ブチル)、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジイソヘプチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、フタル酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジイソウンデシル、フタル酸ジドデシル、フタル酸ジイソトリデシル、フタル酸ジイソテトラデシル、

フタル酸ジイソペントデシル、フタル酸ジイソヘキサデシル、フタル酸ジイソヘプタデシル、フタル酸ジオクタデシル等が例示され、特に、フタル酸ジ（n-ブロピル）、フタル酸ジ（n-ブチル）、フタル酸ジ（n-ペンチル）、フタル酸ジ（n-ヘキシル）、フタル酸ジ（n-ヘプチル）、フタル酸ジ（n-オクチル）、フタル酸ジ（n-ノニル）、フタル酸ジ（n-デシル）、フタル酸ジ（n-ウンデシル）、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸（sec-ブチル）、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジイソヘプチル、フタル酸ジ（2-エチルヘキシル）、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジ（3, 5, 5-トリメチルヘキシル）、フタル酸ジ（2, 6-ジメチル-4-ヘプチル）、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジイソウンデシル等が推奨される。

(b2-4)脂環族ジカルボン酸エステルとしては、一般式(4)



[式中、Aはシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環を表す。Xは水素原子又はメチル基を表す。R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は同一又は異なって、炭素数3～22の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族一価の炭化水素基を表す。]で表されるものであり、例えば、相当する脂環族ジカルボン酸と炭素数3～22の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族一価アルコールをエステル化反応することにより得られるものである。

ここで、上記脂環族ジカルボン酸としては、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1,

2-ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸及び/又は4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸及びそれらの無水物が例示される。

特に好ましい脂環族ジカルボン酸エステルとしては、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>が同一であってそれぞれ炭素数3～11の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を示す一般式(4)のエステルが例示され、具体的には、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-プロピル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ブチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ペンチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ノニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-デシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ウンデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソプロピル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(sec-ブチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジシクロヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチジイソノニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジクロヘキサンジカルボン酸ジイソウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ペンチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ペンチル)。

ル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-デシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソプロピル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(sec-ブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジシクロヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソヘプチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソノニル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソウンデシル等が挙げられる。

一方、脂環族ジカルボン酸エステルのうち、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>が異なるエステルとして、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>が異なって、炭素数3～11の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を示す一般式(4)のエステルが例示され、具体的には、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソプロピル)(2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソプロピル)(イソノニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソプロピル)(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(イソノニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(2-エチルヘキシル)、2-ジカルボン酸(イソプロピル)(2-エチルヘキシル)

ル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸(イソプロピル)(イソノニル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸(イソプロピル)(3,5,5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸(イソブチル)(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸(イソブチル)(イソノニル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸(イソブチル)(3,5,5-トリメチルヘキシル)が例示される。

これらの中でも、脂環族ジカルボン酸エステルのより好ましい例としては、基- $\text{COOR}^4$ と基- $\text{COOR}^5$ とがシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環の隣接した炭素原子上に存在しており、 $\text{R}^4$ と $\text{R}^5$ とが同一または異なって、炭素10 数3~9の直鎖状または分岐鎖状アルキル基であり、Xが水素原子である一般式(4)の脂環族ジカルボン酸エステルであり、例えば、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-プロピル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ブチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ペンチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ヘキシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ヘプチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-オクチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ノニル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソプロピル、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(sec-ブチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニル、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3,5,5-トリメチルヘキシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2,6-ジメチル-4-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-プロピル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン25 2-ジカルボン酸ジ(n-ブチル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン

酸ジ (n-ペンチル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジ (n-ヘキシル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジ (n-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジ (n-オクチル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジ (n-ノニル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジイソプロピル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジイソブチル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジ (sec-ブチル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジシクロヘキシル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジイソヘプチル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジイソノニル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジ (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、1、2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソブチル) (2-エチルヘキシル)、1、2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソブチル) (イソノニル)、1、2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソブチル) (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸 (イソブチル) (2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸 (イソブチル) (イソノニル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸 (イソブチル) (3, 5, 5-トリメチルヘキシル) 等が推奨される。

一方、一般式 (4) で表される脂環族ジカルボン酸エステルには、エステル基の位置異性体 (シス体、トランス体) が存在するが、冷凍機用潤滑油としては、いずれの異性体も使用が可能である。

(b2-5) 脂肪酸ポリオールエステルとしては、水酸基を 2 ~ 6 個有する炭素数 2 ~ 10 の脂肪族多価アルコール、好ましくは水酸基を 2 ~ 6 個有する炭素数 5 ~ 10 の脂肪族多価アルコール、例えば、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリ

スリトル等のネオペンチルポリオールと炭素数3～22の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和の脂肪酸とのフルエステル等を使用することが可能である。

ポリオールエステルの構成成分である具体的な炭素数3～22の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和の脂肪酸としては、プロピオン酸、n-ブタン酸、イソブタン酸、n-ペンタン酸、イソペンタン酸、n-ヘキサン酸、n-ヘプタン酸、イソヘプタン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、n-ノナン酸、n-デカン酸、n-ウンデカン酸等が例示される。これらの1価脂肪酸は、1種でも、又は2種以上の混合物としても使用することができます。

リコール（2-エチルヘキサン酸／3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸）混基エステル、ネオペンチルグリコール（2-エチルヘキサン酸／n-ノナン酸）混基エステル等が例示され、トリメチロールプロパンの脂肪酸トリエステルとして、  
5 トリメチロールプロパン（n-ブタン酸）エステル、トリメチロールプロパン（イソブタン酸）エステル、トリメチロールプロパン（n-ペンタン酸）エステル、トリメチロールプロパン（イソペンタン酸）エステル、トリメチロールプロパン（n-ヘプタン酸エステル）、トリメチロールプロパン（イソヘプタン酸）エステル、トリメチロールプロパン（n-オクタン酸）エステル、トリメチロールプロパン（2-エチルヘキサン酸）エステル、トリメチロールプロパン（3,  
10 5, 5-トリメチルヘキサン酸）エステル、トリメチロールプロパン（n-ノナン酸）エステル、トリメチロールプロパン（n-ブタン酸／2-エチルヘキサン酸）混基エステル、トリメチロールプロパン（イソブタン酸／2-エチルヘキサン酸）混基エステル、トリメチロールプロパン（n-ペンタン酸／2-エチルヘキサン酸）混基エステル、トリメチロールプロパン（イソペンタン酸／2-エチ  
15 ルヘキサン酸）混基エステル、トリメチロールプロパン（n-ヘプタン酸／2-エチルヘキサン酸）混基エステル、トリメチロールプロパン（イソヘプタン酸／2-エチルヘキサン酸）混基エステル、トリメチロールプロパン（n-オクタン酸／2-エチルヘキサン酸）混基エステル、トリメチロールプロパン（2-エチ  
20 ルヘキサン酸／3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸）混基エステル、トリメチロールプロパン（2-エチルヘキサン酸／n-ノナン酸）混基エステル等が例示され、ペンタエリスリトールの脂肪酸ペンタエステルとして、ペンタエリスリトール（n-ブタン酸）エステル、ペンタエリスリトール（イソブタン酸）エステル、  
25 ペンタエリスリトール（n-ペンタン酸）エステル、ペンタエリスリトール（イソペンタン酸）エステル、ペンタエリスリトール（n-ヘプタン酸エステル）、ペンタエリスリトール（イソヘプタン酸）エステル、ペンタエリスリトール（n-

一オクタン酸) エステル、ペンタエリスリトール (2-エチルヘキサン酸) エス  
テル、ペンタエリスリトール (3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸) エステル、  
ペンタエリスリトール (n-ノナン酸) エステル、ペンタエリスリトール (n-  
5 ブタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ペンタエリスリトール (イソ  
ブタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ペンタエリスリトール (n-  
ペンタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ペンタエリスリトール (イ  
ソペンタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ペンタエリスリトール  
(n-ヘプタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ペンタエリスリト  
10 ール (イソヘプタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ペンタエリスリ  
トール (n-オクタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ペンタエリスリ  
トール (2-エチルヘキサン酸/3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸) 混基エス  
テル、ペンタエリスリトール (2-エチルヘキサン酸/n-ノナン酸) 混基エス  
テル等が例示される。

なかでも分岐鎖状脂肪酸のエステルが好ましく、具体的には、ネオペンチルグ  
15 リコール (イソブタン酸) エステル、ネオペンチルグリコール (イソペンタン  
酸) エステル、ネオペンチルグリコール (イソヘプタン酸) エステル、ネオペ  
ンチルグリコール (2-エチルヘキサン酸) エステル、ネオペンチルグリコール  
(3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸) エステル、ネオペンチルグリコール (イ  
ソブタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ネオペンチルグリコール  
20 (イソペンタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ネオペンチルグリコ  
ール (イソヘプタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ネオペンチルグ  
リコール (2-エチルヘキサン酸/3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸) 混基エ  
ステル、トリメチロールプロパン (イソブタン酸) エステル、トリメチロールプロ  
25 パン (イソペンタン酸) エステル、トリメチロールプロパン (イソヘプタン  
酸) エステル、トリメチロールプロパン (2-エチルヘキサン酸) エステル、ト

リメチロールプロパン（3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸）エステル、トリメチロールプロパン（イソブタン酸／2-エチルヘキサン酸）混基エステル、トリメチロールプロパン（イソペンタン酸／2-エチルヘキサン酸）混基エステル、トリメチロールプロパン（イソヘプタン酸／2-エチルヘキサン酸）混基エステル、トリメチロールプロパン（2-エチルヘキサン酸／3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸）混基エステル、ペントエリスリトール（イソブタン酸）エステル、ペントエリスリトール（イソペンタン酸）エステル、ペントエリスリトール（イソヘプタン酸）エステル、ペントエリスリトール（2-エチルヘキサン酸）エステル、ペントエリスリトール（3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸）エステル、  
10 ペントエリスリトール（イソブタン酸／2-エチルヘキサン酸）混基エステル、ペントエリスリトール（イソペンタン酸／2-エチルヘキサン酸）混基エステル、ペントエリスリトール（イソヘプタン酸／2-エチルヘキサン酸）混基エステル、ペントエリスリトール（2-エチルヘキサン酸／3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸）混基エステル等が推奨される。

15 (b2-6) その他のエステルとしては、ダイマー酸若しくはその水添化合物（飽和酸）と炭素数3～22の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族アルコールとのエステル等のカルボン酸エステルが挙げられる。

(b3)ポリアルキレンゲリコール

ポリアルキレンゲリコールとしては、炭素数1～18のアルコールと炭素数2～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレンオキサイドの開環重合体（付加物）が例示される。アルキレンオキサイドとしてはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドが挙げられ、これらの1種を用いた重合体（付加物）、若しくは2種以上の混合物を用いた共重合体（共付加物）が使用可能である。又、片端又は両端の水酸基部分がエーテル化若しくはエステル化した化合物も使用可能である。重合体の動粘度としては、5. 0～1000mm<sup>2</sup>/s

(40°C)、好ましくは5.0~500mm<sup>2</sup>/s (40°C) である。

(b4)ポリビニルエーテル

ポリビニルエーテルとしては、ビニルエーテルモノマーの重合によって得られる化合物であり、モノマーとしてはメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、sec-ブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ヘキシルビニルエーテル、2-メトキシエチルビニルエーテル、2-エトキシエチルビニルエーテル等が挙げられ、これらの1種を用いた重合体、若しくは2種以上を用いた共重合体が使用可能である。動10 粘度は、5.0~1000mm<sup>2</sup>/s (40°C)、好ましくは5.0~800mm<sup>2</sup>/s (40°C) である。

(b5)ポリフェニルエーテル

ポリフェニルエーテルとしては、2個以上の芳香環のメタ位をエーテル結合又はチオエーテル結合でつないだ構造を有する化合物が挙げられ、具体的には、ビ15 ス (m-フェノキシフェニル) エーテル、m-ビス (m-フェノキシフェノキシ) ベンゼン、及びそれらの酸素の1個若しくは2個以上を硫黄に置換したチオエーテル類 (通称C-エーテル) 等が例示される。

(b6)アルキルフェニルエーテル

アルキルフェニルエーテルとしては、ポリフェニルエーテルを炭素数6~18の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基で置換した化合物が挙げられ、特に1個20 以上のアルキル基で置換したアルキルジフェニルエーテルが好ましい。

(b7)シリコーン油

シリコーン油としては、ジメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーンのほか、長鎖アルキルシリコーン、フルオロシリコーン等の変性シリコーンが挙げら25 れる。

### 好ましい併用基油

上記併用基油の中でも、加水分解安定性、実用性の面で、(i)脂肪酸ポリオールエステル(b2-5)、(ii)フタル酸エステル(b2-3)、(iii)脂環族ジカルボン酸エステル(b2-4)、(iv)ポリビニルエーテル(b4)、(v)炭化水素油(b1)、(vi)ポリアルキレングリコール(b3)等が好ましく、特に、(i)脂肪酸ポリオールエステル(b2-5)、(iii)脂環族ジカルボン酸エステル(b2-4)、(iv)ポリビニルエーテル(b4)が推奨される。

特に、上記併用基油は、単独では粘度が高く、冷凍機の種類によっては冷凍機油として適用できない場合がある。しかしながら、本発明の一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルを併用して使用することにより、冷凍機油の粘度の調整が容易となり、様々な粘度の冷凍機油を提供することが可能である。

又、本エステルと上記併用基油とを混合して冷凍機油として用いる場合、得られる冷凍機油は、40°Cでの動粘度が4.0~36 mm<sup>2</sup>/sのものが好ましい。

又、本エステルを含有する冷凍機用潤滑油は、その水分含量が100 ppm以下、好ましくは50 ppm以下であることが推奨される。水分含量が100 ppm以下であれば、加水分解分解安定性、電気絶縁性、熱安定性の面でより優れる。

本発明に係る冷凍機用潤滑油には、必要に応じて、基油の性能を向上させるために酸化防止剤、金属不活性剤、摩耗防止剤、消泡剤、加水分解抑制剤等の添加剤の少なくとも1種を適宜配合することも可能である。所定の効果を奏する限り特に限定されるものではないが、その具体的な例を以下に示す。

酸化防止剤としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4, 4'-メチレンビス-2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール等のフェノール系、N-フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、p, p'-ジオクチルジフェニルアミン等のアミン系、フェノチアジン等の硫黄系化合物等が使用可能である。これら  
5 酸化防止剤のいずれかを使用する場合、その添加量としては冷凍機油に対して0.01~5重量%が例示され、好ましくは0.1~2重量%が推奨される。

金属不活性剤としては、ベンゾトリアゾール系、チアジアゾール系の化合物等が使用可能であり、これら金属不活性剤のいずれかを使用する場合、添加量としては冷凍機油に対して0.01~0.4重量%が例示される。

10 摩耗防止剤としては、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、アルキルフェニルホスフェート類、トリプチルホスフェート、ジブチルホスフェート等のりん酸エステル類、トリプチルホスファイト、ジブチルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト等の亜りん酸エステル類及びこれらのアミン塩が一般的である。これらの摩耗防止剤のいずれかを使用する場合、その添加量としては、冷凍機油に対して0.01重量%~5重量%が例示され、好ましくは0.01重量%~2重量%が推奨される。

15 消泡剤としては、液状シリコーンが適しており、これを使用する場合、その添加量は、好ましくは基油に対して0.0005重量%~0.01重量%が例示される。

20 また、本発明の冷凍機油組成物において、その熱・加水分解安定性をさらに改良するために、

- (1)フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、
- (2)アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、
- (3)グリシジルエステル型エポキシ化合物、
- (4)アリルオキシラン化合物、

- (5)アルキルオキシラン化合物、
- (6)脂環式エポキシ化合物、
- (7)エポキシ化脂肪酸モノエステル及び
- (8)エポキシ化植物油

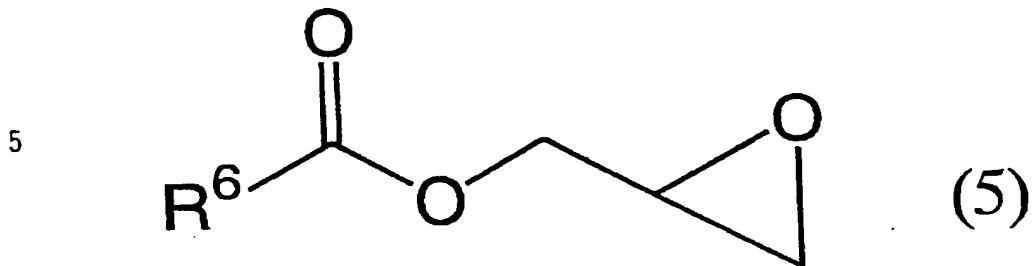
5 からなる群より選ばれる少なくとも1種のエポキシ化合物を配合することができる。

(1)フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエーテルまたはアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示できる。ここでいうアルキルフェニルグリシジルエーテルとは、炭素数1～13のアルキル基を1～3個有するものが挙げられ、中でも炭素数4～10のアルキル基を1個有するもの、例えばn-ブチルフェニルグリシジルエーテル、i-ブチルフェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテルなどが好ましいものとして例示できる。

(2)アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルなどが例示できる。

25 (3)グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、具体的には下記一般式

(5) で表される化合物が挙げられる。



10 [式中、R<sup>6</sup>は炭素数1～18の炭化水素基を表す。]

上記式において、R<sup>6</sup>は炭素数1～18の炭化水素基を表すが、このような炭化水素基としては、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、炭素数6～18のアルキルシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～18のアルキルアリール基、炭素数7～18のアリールアルキル基等が挙げられる。この中でも、炭素数5～15のアルキル基、炭素数2～15のアルケニル基、フェニル基および炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルフェニル基が好ましい。

グリシジルエステル型エポキシ化合物の中でも、好ましいものとしては、具体的には例えば、グリシジル-2, 2-ジメチルオクタノエート、グリシジルベンゾエート、グリシジル-tert-ブチルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどが例示できる。

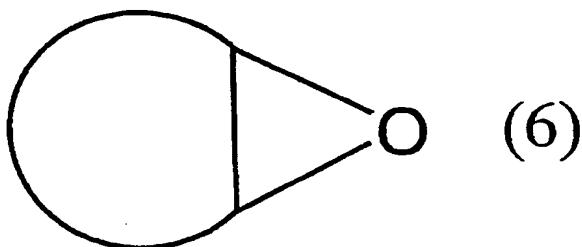
(4)アリルオキシラン化合物としては、具体的には、1, 2-エポキシスチレン、アルキル-1, 2-エポキシスチレンなどが例示できる。

(5)アルキルオキシラン化合物としては、具体的には、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシヘプ

タン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン、1, 2-エポキシテカン、1, 2-エポキシウンデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシトリデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシペンタデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシヘプタデカン、1, 1, 5 2-エポキシオクタデカン、2-エポキシノナデカン、1, 2-エポキシイコサンなどが例示できる。

(6)脂環式エポキシ化合物としては、下記一般式(6)で表される化合物のように、エポキシ基を構成する炭素原子が直接脂環式環を構成している化合物が挙げられる。

10



15

脂環式エポキシ化合物としては、炭素数3～10の脂環式アルキル基を有するエポキシ化合物が例示され、具体的には例えば、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロヘキサタン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル、20 3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、エキソ-2, 3-エポキシノルボルナン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプト-3-イル)スピロ(1, 3-ジオキサン-5, 3' - [7]オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン、4-(1, 25 2-メチルエポキシエチル)-1, 2-エポキシ-2-メチルシクロヘキサン、

4-エポキシエチル-1, 2-エポキシシクロヘキサンなどが例示できる。

(7)エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、具体的には、エポキシ化された炭素数12～20の脂肪酸と炭素数1～8のアルコールまたはフェノール、アルキルフェノールとのエステルなどが例示できる。特にエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニルおよびブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

(8)エポキシ化植物油としては、具体的には、大豆油、アマニ油、綿実油等の植物油のエポキシ化合物などが例示できる。

これらのエポキシ化合物の中でも、より熱・加水分解安定性を向上させることができるところから、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステルが好ましく、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物がより好ましい。

これらのエポキシ化合物を本発明の冷凍機油組成物に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、冷凍機油組成物全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）でその含有量が0.1～5.0質量%、より好ましくは0.2～2.0質量%となるような量のエポキシ化合物を配合することが望ましい。

また、上記リン化合物およびエポキシ化合物を2種以上併用してもよいことは勿論である。

#### 本発明の冷凍機用潤滑油の製造法

本発明の冷凍機用潤滑油は、上記一般式（1）で表される本エステル単独又は本エステルと上記併用基油との組み合わせ、および必要に応じて上記添加剤を均一に混合することにより製造することができる。

又、上記冷凍機用潤滑油の製造工程において、潤滑油を脱水処理しても良い。

脱水処理は併用油の混合前、混合後のいずれの時点で行ってもよく、更に、添加剤の溶解前、溶解後のいずれの時点で行ってもよい。脱水は、例えば潤滑油を、常圧下又は減圧下、好ましくは0.13 MPa～66.6 MPaの減圧下、室温～150℃の温度で、0.1時間～10時間処理することにより行われる。

特に、冷凍機用潤滑油の水分含量が100 ppm以下、好ましくは50 ppm以下であるものは、加水分解安定性、電気絶縁性及び熱安定性に優れる点で好ましい。

10

#### 本発明の冷凍機用潤滑油が使用される冷凍機

本発明に係る冷凍機用潤滑油は、種々の冷媒を使用する冷凍機の潤滑油として使用が可能である。これら冷凍機の冷媒としては、炭化水素系冷媒、含ハロゲン炭化水素系冷媒、パーフルオロエーテル類等の含フッ素エーテル系冷媒、ジメチルエーテル等の非フッ素含有エーテル系冷媒、二酸化炭素、アンモニア等、又はこれらの混合物が用いられる。

炭化水素系冷媒としては、25℃、1気圧で気体のものが好ましく用いられる。具体的には炭素数1～5、好ましくは1～4のアルカン、シクロアルカン、アルケン等の飽和または不飽和炭化水素類、アルキルエーテル等のエーテル結合を有する炭化水素類またはこれらの混合物である。具体的には例えば、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、シクロブタン、メチルシクロプロパン、またはこれらの2種以上の混合物などがあげられる。

含ハロゲン炭化水素系冷媒としては、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン等の含フッ素炭化水素系冷媒、ハイドロクロロカーボン等

の非フッ素含有炭化水素系冷媒等が例示され、これらは1種若しくは2種以上を用いることが可能である。

上記冷媒の中でも、炭化水素系冷媒及び含ハロゲン炭化水素冷媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が好ましく、オゾン層保護の観点から、特に、炭化水素系冷媒又はハイドロフルオロカーボン系冷媒が推奨され、最も好ましくは炭素数 1 ~ 3 、特に炭素数 1 ~ 2 のハイドロフルオロカーボン系の冷媒が挙げられる。

ハイドロフルオロカーボン系冷媒としては、炭素数 1 ~ 3 、好ましくは 1 ~ 2 のハイドロフルオロカーボンが挙げられる。具体的には例えば、ジフルオロメタン (HFC-32) 、トリフルオロメタン (HFC-23) 、ペンタフルオロエタン (HFC-125) 、 1, 1, 2, 2- テトラフルオロエタン (HFC-134a) 、 1, 1, 34) 、 1, 1, 1, 2- テトラフルオロエタン (HFC-143a) 、 1, 1-ジフルオロエタン (HFC-152a) などの HFC 冷媒、またはこれらの 2 種以上の混合物などが挙げられる。これらの冷媒は用途や要求性能に応じて適宜選択されるが、例えば HFC-32 単独 ; HFC-23 単独 ; HFC-134a 単独 ; HFC-125 単独 ; HFC-134a / HFC-32 = 60 ~ 80 質量 % / 40 ~ 20 質量 % の混合物 ; HFC-32 / HFC-125 = 40 ~ 70 質量 % / 60 ~ 30 質量 % の混合物 ; HFC-125 / HFC-143a = 40 ~ 60 質量 % / 60 ~ 40 質量 % の混合物 ; HFC-134a / HFC-32 / HFC-125 = 60 質量 % / 30 質量 % / 10 質量 % の混合物 ; HFC-134a / HFC-32 / HFC-125 = 40 ~ 70 質量 % / 15 ~ 35 質量 % / 5 ~ 40 質量 % の混合物 ; HFC-125 / HFC-134a / HFC-143a = 35 ~ 55 質量 % / 15 質量 % / 40 ~ 60 質量 % の混合物などが好ましい例として挙げられる。さらに具体的には、HFC-134a / HFC-32 = 70 / 30 質量 % の混合物 ; HFC-32 / HFC-125 = 60 / 40 質量 % の混合物 ; HFC-32

／HFC-125=50／50質量%の混合物（R410A）；HFC-32／HFC-125=45／55質量%の混合物（R410B）；HFC-125／HFC-143a=50／50質量%の混合物（R507C）；HFC-32／HFC-125／HFC-134a=30／10／60質量%の混合物；HFC-32／HFC-125／HFC-134a=23／25／52質量%の混合物（R407C）；HFC-32／HFC-125／HFC-134a=25／15／60質量%の混合物（R407E）；HFC-125／HFC-134a／HFC-143a=44／4／52質量%の混合物（R404A）などが挙げられる。

10 特に、HFC-134a、R404A、R407C、R407E及びR410Aが特に推奨される。

本発明の冷凍機油が適用できる冷凍機としては、カーエアコン、ルームエアコン、パッケージエアコン、除湿器、冷凍冷蔵庫、自動販売機、冷凍冷蔵ショーケース、冷凍冷蔵倉庫、化学プラント等の冷却装置等が例示され、特に、前記炭化水素系冷媒及び含ハロゲン炭化水素系冷媒からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いる冷凍機が好ましく、より好ましくは前記ハイドロフルオロカーボン系冷媒を用いた冷凍機が推奨される。

#### 冷凍機用の作動流体組成物

20

また、本発明は、上記本発明の冷凍機用潤滑油及び前記のような冷媒を含有する冷凍機用作動流体組成物を提供するものもある。

即ち、本発明者の研究によれば、本発明の冷凍機用潤滑油、特にその成分である一般式（1）で表される本エステルは、冷媒、例えば、前記した炭化水素系冷媒、含ハロゲン炭化水素系冷媒、パーフルオロエーテル類等の含フッ素エーテル

系冷媒、ジメチルエーテル等の非フッ素含有エーテル系冷媒、二酸化炭素、アンモニア等の冷媒、なかでも、前記炭化水素系冷媒及び含ハロゲン炭化水素系冷媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の冷媒との（特に、ハイドロフルオロカーボン系冷媒との）相溶性が良好である。

5 このため、(I)本発明の冷凍機用潤滑油と、(II)冷媒、例えば、前記炭化水素系冷媒、含ハロゲン炭化水素系冷媒、パーフルオロエーテル類等の含フッ素エーテル系冷媒、ジメチルエーテル等の非フッ素含有エーテル系冷媒、二酸化炭素、アンモニア等の冷媒、なかでも、前記炭化水素系冷媒及び含ハロゲン炭化水素系冷媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の冷媒（特に、ハイドロフルオロカーボン系冷媒との混合物は、冷凍機の作動流体として機能することが見出された。

10 即ち、本発明は、

(I)一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステル及び

(II)冷媒、例えば、前記した炭化水素系冷媒、含ハロゲン炭化水素系冷媒、パ

15 フルオロエーテル類等の含フッ素エーテル系冷媒、ジメチルエーテル等の非フッ素含有エーテル系冷媒、二酸化炭素、アンモニア等の冷媒、なかでも、前記炭化水素系冷媒及び含ハロゲン炭化水素系冷媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の冷媒（特に、ハイドロフルオロカーボン系冷媒）

20 を含有する作動流体組成物を提供するものである。

上記成分(I)と成分(II)との割合は、一般には、重量比で、(I):(II)=1:99～85:15、特に、(I):(II)=2:98～80:20とするのが好ましい。

また、本発明は、

(I)(a)一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキル

25 エステルの少なくとも1種、及び

(b)i)脂肪酸ポリオールエステル、ii)フタル酸エステル、iii)脂環族ジカルボン酸エステル、iv)ポリビニルエーテル、v)炭化水素油及びvi)ポリアルキレンジリコールからなる群から選択される少なくとも1種、並びに

5 (II)冷媒、例えば、前記した炭化水素系冷媒、含ハロゲン炭化水素系冷媒、  
パーフルオロエーテル類等の含フッ素エーテル系冷媒、ジメチルエーテル等の非フッ素含有エーテル系冷媒、二酸化炭素、アンモニア等の冷媒、  
なかでも、前記炭化水素系冷媒及び含ハロゲン炭化水素系冷媒からなる  
群から選ばれる少なくとも1種の冷媒（特に、ハイドロフルオロカーボン系冷媒）

10 を含有する作動流体組成物を提供するものもある。。

上記成分(I)において、(a)成分と(b)成分との割合としては、重量比で(a)：  
(b)=0.5：99.5～99.5：0.5が例示され、好ましくは(a)：(b)=5：  
95～95：5が推奨され、より好ましくは(a)：(b)=15：85～85：15が  
15 推奨される。また、成分(I)と成分(II)との割合としては、一般には、重量比で、  
(I)：(II)=1：99～85：15、特に、(I)：(II)=2：98～80：20とする  
るのが好ましい。

かかる混合物を作動流体として使用する場合、本発明の潤滑油と冷媒、例えば、  
炭化水素系冷媒、含ハロゲン炭化水素系冷媒、パーフルオロエーテル類等の含フ  
20 ッ素エーテル系冷媒、ジメチルエーテル等の非フッ素含有エーテル系冷媒、二酸  
化炭素、アンモニア等の冷媒、なかでも、前記炭化水素系冷媒及び含ハロゲン炭  
化水素系冷媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の冷媒（特に、ハイドロフ  
ルオロカーボン系冷媒）とが、低温から高温に至るまで幅広い温度範囲で相溶性  
を有しており、該作動流体が相分離を起こしにくいので、有利である。

冷凍機の潤滑方法

本発明の潤滑油を用いることにより、上記のような冷凍機を潤滑することができます。これら冷凍機の模式図を図1に示す。

5 冷凍機は、主に、圧縮機1、凝縮器2、膨張弁3、蒸発器4及び各部を連結する配管5から構成されており、必要に応じて乾燥器(図示せず)を具備する。

以下、ハイドロフルオロカーボン系の冷媒を使用する冷凍機を例にとって、冷凍機の潤滑方法について説明するが、他の冷媒を使用する冷凍機の潤滑方法も、基本的には同じである。

10 本発明の潤滑油及びハイドロフルオロカーボン系の冷媒を含有する作動流体組成物は、冷凍機の圧縮機1に入れられる。その際、作動流体組成物は、当該冷凍機を運転するのに有効な量で使用すればよく、一般にはその冷凍機の要求される性能、用途等に応じて適宜決定すればよい。作動流体組成物の使用量は、当業者の知識により選択できる。

15 該圧縮機1で主に冷媒が圧縮され、配管5を通じ、圧縮された冷媒が凝縮器2で液化され、膨張弁3を介して蒸発器4に導かれ、ここで冷媒が気化して、蒸発器4を介して熱交換が行われる。この際、大部分の冷凍機油は圧縮機1内に滞留するが、その冷凍機油にはハイドロフルオロカーボン系冷媒が溶解した状態で存在する。又、この冷凍機サイクルにおいては少量の冷凍機油が冷媒と共に装置内

20 を循環する。

ここで、圧縮機1としては、圧縮部とそれを駆動するモーターの組込み方法により、開放型、半開放型、密閉型の圧縮機を有する圧縮機が例示され、又、圧縮方法の相違により往復動式、回転式、スクロール式、スクリュー式等の圧縮機を有する冷凍機のほか、遠心式の圧縮機を有する冷凍機が挙げられるが、いずれも

25 適用可能である。

本発明においては、圧縮機1内で、本発明の潤滑油とハイドロフルオロカーボンとが良好に相溶するため、本発明の潤滑油により圧縮機1が良好に運転可能である。又、作動流体組成物が相分離を起こしにくいため圧縮機1以外の部位での潤滑油の局在化が起こりにくい。更には、本発明の潤滑油は加水分解安定性が良好であるため、全酸価の上昇が少なく、圧縮機1、凝縮器2、膨張弁3、蒸発器4、又はそれらを結合する配管5等の腐食が非常に少ない。同時に、本発明の潤滑油は低粘度であるため、冷凍機運転時の摩擦によるエネルギーロスの低下につながる。又、作動流体組成物が絶縁性に優れるため、密閉型、半密閉型の圧縮機を有する冷凍機においては圧縮機のモーターの漏電を防止する絶縁油の役割を果たし、好適であり、特に密閉型の圧縮機を有する冷凍機に好ましく用いられる。

圧縮機1としては、(1)冷凍機油を貯留する密閉容器内に、回転子と固定子からなるモータと、前記回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して前記モータに連結された圧縮機部とを収納し、前記圧縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器内に滞留する高圧容器方式の圧縮機、(2)冷凍機油を貯留する密閉容器内に、回転子と固定子からなるモータと、前記回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して前記モータに連結された圧縮機部とを収納し、前記圧縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器外へ直接排出される低圧容器方式の圧縮機等が例示される。

モータ部の電機絶縁システム材料である絶縁フィルムとしては、ガラス転移点50℃以上の結晶性プラスチックフィルム、具体的には例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドイミド、ポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の絶縁フィルム、あるいはガラス転移温度の低いフィルム上にガラス転移温度の高い樹脂層を被覆した複合フィルムが、引っ張り強度特性、電気絶縁特性の劣化現象が生じにくく、好ましく用い

られる。また、モータ部に使用されるマグネットワイヤとしては、ガラス転移温度120°C以上のエナメル被覆、例えば、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリアミドおよびポリアミドイミド等の単一層、あるいはガラス転移温度の低い層を下層に、高い層を上層に複合被覆したエナメル被覆を有するものが好ましく

5 用いられる。複合被覆したエナメル線としては、ポリエステルイミドを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの(AI/EI)、ポリエステルを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの(AI/PE)等が挙げられる。

乾燥器に充填する乾燥剤としては、細孔径3.3オングストローム以下、25°Cの炭酸ガス分圧250mmHgにおける炭酸ガス吸収容量が、1.0%以下で  
10 あるケイ酸、アルミン酸アルカリ金属複合塩よりなる合成ゼオライトが好ましく用いられる。具体的には例えば、ユニオン昭和(株)製の商品名XH-9, XH-10, XH-11, XH-600等が挙げられる。

#### 好ましい実施形態

15

本発明の冷凍機油の好ましい形態としては、例えば、次のものを挙げができる。

- 2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)を含有する冷凍機油、
- 2-エチルヘキサン酸(イソノニル)を含有する冷凍機油、
- 20 • 2-エチルヘキサン酸(3,5,5-トリメチルヘキシル)を含有する冷凍機油、
- 2-エチルブタン酸(3,5,5-トリメチルヘキシル)を含有する冷凍機油、
- 2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)及び2-エチルヘキサン酸(n-ドデシル)を含有する冷凍機油、
- 25 • 2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)とトリメチロールプロパンの炭

素数3～18の脂肪酸トリエステルを含有する冷凍機油、

・2-エチルヘキサン酸（2-エチルヘキシル）とペンタエリスリトールの炭素

数3～18の脂肪酸テトラエステルを含有する冷凍機油、

・2-エチルヘキサン酸（2-エチルヘキシル）と4-シクロヘキセン-1, 2

5 -ジカルボン酸ジ（C3-C18アルキル）エステルを含有する冷凍機油、

・2-エチルヘキサン酸（2-エチルヘキシル）と1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ（C3-C18アルキル）エステルを含有する冷凍機油、

・2-エチルヘキサン酸（2-エチルヘキシル）とフタル酸ジ（C3-C18アルキル）エステルを含有する冷凍機油、

10 10 ·2-エチルブタン酸（3, 5, 5-トリメチルヘキシル）と1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ（C3-C18アルキル）エステルを含有する冷凍機油等。

又、本発明の冷凍機用作動流体組成物の好ましい形態としては、例えば、次のものを挙げることができる。なお、これら冷凍機用作動流体組成物の成分の割合は、前記「冷凍機用の作動流体組成物」の項に記載の通りである。

15 15 ·2-エチルヘキサン酸（2-エチルヘキシル）とHFC-134aとを含有する冷凍機用作動流体組成物、

・2-エチルヘキサン酸（イソノニル）とHFC-134aとを含有する冷凍機用作動流体組成物、

・2-エチルヘキサン酸（3, 5, 5-トリメチルヘキシル）とHFC-134

20 20 aとを含有する冷凍機用作動流体組成物、

・2-エチルブタン酸（3, 5, 5-トリメチルヘキシル）とHFC-134aとを含有する冷凍機用作動流体組成物、

・2-エチルヘキサン酸（2-エチルヘキシル）、2-エチルヘキサン酸（n-ドデシル）及びHFC-134aを含有する冷凍機用作動流体組成物、

25 25 ·2-エチルヘキサン酸（2-エチルヘキシル）、トリメチロールプロパンの炭

素数3～18の脂肪酸トリエステル及びHFC-134aを含有する冷凍機用作動流体組成物、

・2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)、ペンタエリスリトールの炭素数3～18の脂肪酸テトラエステル及びHFC-134aを含有する冷凍機用作

5 動流体組成物、

・2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジアルキルエステル(炭素数3～18)及びHFC-134aを含有する冷凍機用作動流体組成物、

・2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)、1,2-シクロヘキサンジカ

10 ルボン酸ジアルキルエステル(炭素数3～18)及びHFC-134aを含有する冷凍機用作動流体組成物、

・2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジアルキルエステル(炭素数3～18)及びHFC-134aを含有する冷凍機用作動流体組成物、

・2-エチルブタン酸(3,5,5-トリメチルヘキシル)、1,2-シクロヘ

15 キサンジカルボン酸ジアルキルエステル(炭素数3～18)及びHFC-134aを含有する冷凍機用作動流体組成物。

・2-エチルヘキサン酸(3,5,5-トリメチルヘキシル)、フタル酸ジアルキルエステル(炭素数3～18)及びHFC-134aを含有する冷凍機用作動流体組成物等。

20

### 発明の効果

本エステルを冷凍機油に適用することにより、下記の効果を発揮できる。

1) 本エステルは、加水分解安定性に優れる。

25 2) 本エステルは、ハイドロフルオロカーボン系の冷媒との相溶性に優れる。

- 3) 本エステルは、体積固有抵抗値が高く、電気絶縁性に優れる。
- 4) 本エステルは、従来使用されている冷凍機油と比べて非常に粘度が低く、エネルギーロスを低減可能である。
- 5) 本エステルと従来公知の冷凍機油を混合することにより得られる組成物は、その使用割合を調整することにより所望の粘度に調整できる。
- 6) 本発明の脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルを含有する冷凍機用潤滑油は、加水分解安定性に優れ、苛酷な条件下において全酸価の上昇も低く、金属の表面変化も小さい。
- 7) 又、本発明の潤滑油は、電気特性、低温でのフロンとの相溶性にも優れ、分子中に塩素原子を含まないハイドロフルオロカーボンを冷媒とする冷凍機の圧縮機の潤滑油として用いることができ、産業上の利用価値は極めて大きい。
- 8) 更に、本エステルは、低粘度を有しているので、他の潤滑油と併用し、様々な粘度グレードの冷凍機用潤滑油が提供可能となった。

15

### 実施例

以下、実施例および比較例に基いて本発明を具体的に説明する。なお、各実施例、比較例における潤滑油の特性は次の方法により評価した。

#### 全酸価

20 J I S - K - 2 5 0 1 に準拠して測定する。

#### 動粘度

ウベローデ粘度計を用いて J I S - K - 2 2 8 3 に準拠して測定する。

#### 水分含量

J I S - K - 2 2 7 5 に準拠してカールフィッシャー水分計（京都電子社製、25 M K C - 5 1 0 ）を用いて測定する。

体積固有抵抗

J I S - C - 2 1 0 1 に準拠して 2 5 ℃ にて測定する。

二層分離温度

J I S - K - 2 2 1 1 に準拠し、試料油が 2 0 重量% となるように試料油とハイドロフルオロカーボン冷媒 H F C - 1 3 4 a を加えて、 - 5 0 ℃ ~ 3 8 ℃ での二相分離温度を測定する。温度が低いほど、試料油とハイドロフルオロカーボンとの相溶性に優れる。

加水分解安定性試験

内径 6. 6 mm、高さ 3 0 cm のガラス試験管に長さ 4 cm の鉄、銅およびアルミニウムの針金を入れ、試料エステルを 2. 0 g、蒸留水を 0. 2 g 秤りとる。アスピレーターで脱気しながらその試験管を封じ、オープン中で 1 7 5 ℃、2 0 時間又は 4 0 時間加熱する。その後試料エステルを取り出し、全酸価を測定するとともに針金の表面を目視にて観察し、以下のように 3 段階に評価すると共に試験後のエステルの状態を観察する。

15 ○ : 変化はない

△ : 若干の変色がみられる

× : 黒色又は濃褐色に変化する

製造例 1

攪拌機、温度計、冷却管付き水分分留器を備えた 4 ツロフラスコに 2 - エチルヘキサン酸 1 4 4 g (1 モル)、2 - エチルヘキサノール 1 4 3 g (1. 1 モル) を仕込み、テトライソプロピルチタネート触媒の存在下、減圧下にて 2 0 0 ℃ まで昇温した。生成した水を水分分留器にとりながらエステル化反応を約 9 時間行った。反応後、過剰の 2 - エチルヘキサノールを蒸留で除去し、過剰の苛性ソーダで中和し、その後中性になるまで水洗した。次いで 9 0 ℃ にて活性炭処理 25 (仕込み原料に対し 0. 3 重量%) を行い、濾過後、2 - エチルヘキサン酸 (2

—エチルヘキシル) 246 gを得た。次いで、100°C、13.3 MPaの減圧条件で5時間脱水を行なった。得られたエステルの全酸価は0.01 mgKOH/g、水分含量は11 ppm、動粘度は2.7 mm<sup>2</sup>/s (40°C)、1.1 mm<sup>2</sup>/s (100°C)、体積固有抵抗は3.0 × 10<sup>13</sup> Ω・cmであり、二層分離温度5は-24°Cであった。

#### 製造例 2

製造例1と同様の方法で、2-エチルブタン酸及び3, 5, 5-トリメチルヘキサノールから2-エチルブタン酸(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)を得た。得られたエステルの全酸価は0.01 mgKOH/g、水分含量は18 ppm、動粘度は2.6 mm<sup>2</sup>/s (40°C)、1.1 mm<sup>2</sup>/s (100°C)、体積固有抵抗は2.1 × 10<sup>13</sup> Ω・cmであり、二層分離温度は-50°C以下であった。

#### 製造例 3

製造例1と同様の方法で、2-エチルヘキサン酸及びイソノナノールから2-エチルヘキサン酸イソニルを得た。得られたエステルの全酸価は0.01 mgKOH/g、水分含量は25 ppm、動粘度は3.4 mm<sup>2</sup>/s (40°C)、1.1 mm<sup>2</sup>/s (100°C)、体積固有抵抗は8.0 × 10<sup>13</sup> Ω・cmであり、二層分離温度は-8°Cであった。

#### 製造例 4

製造例1と同様の方法で、2-エチルヘキサン酸及び3, 5, 5-トリメチルヘキサノールから2-エチルヘキサン酸(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)を得た。得られたエステルの全酸価は0.01 mgKOH/g、水分含量は16 ppm、動粘度は3.5 mm<sup>2</sup>/s (40°C)、1.3 mm<sup>2</sup>/s (100°C)、体積固有抵抗は1.0 × 10<sup>14</sup> Ω・cmであり、二層分離温度は-31°Cであった。

#### 製造例 5

25 製造例1と同様の方法で、2-エチルヘキサン酸及び2-エチルヘキサノール

とn-ドデカノールの混合アルコール（モル比で82:18）から混合エステルを得た。得られたエステルの全酸価は0.01mgKOH/g、水分含量は22ppm、動粘度は3.1mm<sup>2</sup>/s(40°C)、1.2mm<sup>2</sup>/s(100°C)、体積固有抵抗は7.7×10<sup>13</sup>Ω·cmであり、二層分離温度は-8°Cであった。

#### 5 比較製造例1

製造例1の方法に準じてパルミチン酸2-エチルヘキシルを製造した。得られたエステルの全酸価は0.01mgKOH/g、水分含量は13ppm、動粘度は8.1mm<sup>2</sup>/s(40°C)、2.7mm<sup>2</sup>/s(100°C)、体積固有抵抗は6.2×10<sup>13</sup>Ω·cmであった。一方、二層分離温度を測定したが、該エステルは

10 -50°C~38°Cの測定範囲温度ではフロンとは相溶しなかった。

#### 比較製造例2

製造例1の方法に準じてヤシ油脂肪酸（炭素数8~20の脂肪族直鎖状モノカルボン酸混合物）2-エチルヘキシルを製造した。得られたエステルの全酸価は0.01mgKOH/g、水分含量は15ppm、動粘度は5.3mm<sup>2</sup>/s(40°C)、1.9mm<sup>2</sup>/s(100°C)、体積固有抵抗は5.7×10<sup>13</sup>Ω·cmであった。一方、二層分離温度を測定したが、該エステルは-50°C~38°Cの測定範囲温度ではフロンとは相溶しなかった。

製造例1~2のエステルを用い混合油を調製した。製造例6~14に詳細を示す。

#### 20 製造例6

製造例1で得られた2-エチルヘキサン酸（2-エチルヘキシル）と、製造例1の方法に準じて製造したトリメチロールプロパントリ（3,5,5-トリメチルヘキサノエート）を重量比で17:83で混合し、混合エステルを得た。次いで、100°C、13.3MPaの減圧条件で5時間脱水を行なった。得られたエ

25 ステルの全酸価は0.01mgKOH/g、水分含量は24ppm、動粘度は15.1m

$\text{m}^2/\text{s}$  (40°C)、3.1  $\text{mm}^2/\text{s}$  (100°C)、体積固有抵抗は $8.3 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、二層分離温度は-32°Cであった。

#### 製造例 7

5 製造例1で得られた2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)と、製造例1の方法に準じて製造したペンタエリスリトールと混合分岐酸(2-エチルヘキサン酸/3,5,5,-トリメチルヘキサン酸=50/50)とのエステルを重量比で33:67で混合し、混合エステルを得た。次いで、100°C、13.3 MPaの減圧条件で5時間脱水を行なった。得られたエステルの全酸価は0.01mgKOH/g、水分含量は32ppm、動粘度は15.3  $\text{mm}^2/\text{s}$  (40°C)、10.3  $\text{mm}^2/\text{s}$  (100°C)、体積固有抵抗は $3.3 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、二層分離温度は-19°Cであった。

#### 製造例 8

15 製造例1で得られた2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)と、フタル酸ジイソデシル(商品名「サンソサイザーDIDP」、新日本理化(株)製)を重量比で40:60で混合し、混合エステルを得た。次いで、100°C、13.3 MPaの減圧条件で5時間脱水を行なった。得られたエステルの全酸価は0.01mgKOH/g、水分含量は11ppm、動粘度は10.2  $\text{mm}^2/\text{s}$  (40°C)、2.3  $\text{mm}^2/\text{s}$  (100°C) であった。

#### 製造例 9

20 製造例1で得られた2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)と、製造例1の方法に準じて製造した4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)を重量比で15:85で混合し、混合エステルを得た。次いで、100°C、13.3 MPaの減圧条件で5時間脱水を行なった。得られたエステルの全酸価は0.01mgKOH/g、水分含量は19ppm、動粘度は11.8  $\text{mm}^2/\text{s}$  (40°C)、2.7  $\text{mm}^2/\text{s}$  (100°C)、体積固有抵抗は $4.7 \times 1$

$0.1^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、二層分離温度は  $6^\circ\text{C}$  であった。

#### 製造例 1 0

5 製造例 1 で得られた 2-エチルヘキサン酸 (2-エチルヘキシル) と、製造例 1 の方法に準じて製造した 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソノ ニルを重量比で 30 : 70 で混合し、混合エステルを得た。次いで、 $100^\circ\text{C}$ 、  
13. 3 MPa の減圧条件で 5 時間脱水を行なった。得られたエステルの全酸価  
は  $0.01 \text{ mgKOH/g}$ 、水分含量は  $15 \text{ ppm}$ 、動粘度は  $9.6 \text{ mm}^2/\text{s}$  ( $40^\circ\text{C}$ )、 $2.5 \text{ mm}^2/\text{s}$  ( $100^\circ\text{C}$ ) であった。

#### 製造例 1 1

10 製造例 1 で得られた 2-エチルヘキサン酸 (2-エチルヘキシル) と、製造例 1 の方法に準じて製造した 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル) を重量比で 40 : 60 で混合し、混合エステルを得た。次いで、 $100^\circ\text{C}$ 、13. 3 MPa の減圧条件で 5 時間脱水を行なった。得られたエステルの全酸価は  $0.01 \text{ mgKOH/g}$ 、水分含量は  $28 \text{ ppm}$ 、動粘度は  
15  $9.1 \text{ mm}^2/\text{s}$  ( $40^\circ\text{C}$ )、 $2.2 \text{ mm}^2/\text{s}$  ( $100^\circ\text{C}$ )、体積固有抵抗は  $5.6 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  であり、二層分離温度は  $-12^\circ\text{C}$  であった。

#### 製造例 1 2

20 製造例 2 で得られた 2-エチルブタン酸 (3, 5, 5-トリメチルヘキシル) と、製造例 1 の方法に準じて製造した 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシルを重量比で 30 : 70 で混合し、混合エステルを得た。次いで、 $100^\circ\text{C}$ 、13. 3 MPa の減圧条件で 5 時間脱水を行なった。得られたエステルの全酸価は  $0.01 \text{ mgKOH/g}$ 、水分含量は  $23 \text{ ppm}$ 、動粘度は  $11.5 \text{ mm}^2/\text{s}$  ( $40^\circ\text{C}$ )、 $2.7 \text{ mm}^2/\text{s}$  ( $100^\circ\text{C}$ ) であった。

#### 製造例 1 3

25 製造例 2 で得られた 2-エチルヘキサン酸 (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)

ル) と、製造例 1 の方法に準じて製造したフタル酸ジイソブチル及びフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)を重量比で 30:35:35 で混合し、混合エステルを得た。次いで、100°C、13.3 MPa の減圧条件で 5 時間脱水を行なった。得られたエステルの全酸価は 0.01 mgKOH/g、水分含量は 15 ppm、動粘度は 5 10.2 mm<sup>2</sup>/s (40°C)、2.3 mm<sup>2</sup>/s (100°C)、体積固有抵抗は 4.5 × 10<sup>12</sup> Ω・cm、二層分離温度は -35°C であった。

#### 製造例 14

製造例 1 で得られた 2-エチルヘキサン酸 (2-エチルヘキシル) と、製造例 1 の方法に準じて製造した 1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、10 1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジノニルを重量比で 15:50:35 で混合し、混合エステルを得た。次いで、100°C、13.3 MPa の減圧条件で 5 時間脱水を行なった。得られたエステルの全酸価は 0.01 mgKOH/g、水分含量は 24 ppm、動粘度は 8.9 mm<sup>2</sup>/s (40°C)、2.3 mm<sup>2</sup>/s (100°C)、体積固有抵抗は 6.2 × 10<sup>12</sup> Ω・cm、二層分離温度は -25°C 15 であった。

#### 比較製造例 3

製造例 1 の方法に準じてネオペンチルグリコールジ (3,5,5-トリメチルヘキサノエート) を製造した。得られたエステルの全酸価は 0.01 mgKOH/g、水分含量は 18 ppm、動粘度は 12.9 mm<sup>2</sup>/s (40°C)、3.1 mm<sup>2</sup>/s (100°C) 20 であった。

#### 比較製造例 4

ネオペンチルグリコールジ (2-エチルヘキサノエート) と、ネオペンチルグリコールジ (3,5,5-トリメチルヘキサノエート) を重量比で 40:60 で混合し、混合エステルを得た。次いで、100°C、13.3 MPa の減圧条件で 25 5 時間脱水を行なった。得られたエステルの全酸価は 0.01 mgKOH/g、水分含量

は 17 ppm、動粘度は 10. 2 mm<sup>2</sup>/s (40°C)、2. 6 mm<sup>2</sup>/s (100°C) であった。

#### 比較製造例 5

5 ネオペンチルグリコールジ (2-エチルヘキサノエート) と、トリメチロールプロパントリ (2-エチルヘキサノエート) を重量比で 35:65 で混合し、混合エステルを得た。次いで、100°C、13. 3 MPa の減圧条件で 5 時間脱水を行なった。得られたエステルの全酸価は 0. 01 mgKOH/g、水分含量は 28 ppm、動粘度は 15. 6 mm<sup>2</sup>/s (40°C)、3. 2 mm<sup>2</sup>/s (100°C)、体積固有抵抗は 9. 5 × 10<sup>13</sup> Ω · cm、二層分離温度は -50°C 以下であった。

10

#### 実施例 1 ~ 14

15 製造例 1 ~ 14 で得られたエステルの加水分解安定性を評価した。得られた結果を第 1 表に示す。

16

#### 比較例 1 ~ 5

17 比較製造例 1 ~ 5 で得られたエステルの加水分解安定性を評価した。得られた結果を第 2 表に示す。

20

25

第1表. 製造例のエスチルの加水分解安定性

実施 例	エスチル	20時間後			40時間後						
		全酸価 [mgKOH/g]	鋼	銅	アルミ	油の色	全酸価 [mgKOH/g]	鋼	銅	アルミ	油の色
1	製造例1のエスチル	0. 08	○	△	○	白色	0. 23	○	△	○	白色
2	製造例2のエスチル	0. 10	○	△	○	白色	0. 51	△	△	○	白色
3	製造例3のエスチル	0. 14	○	△	○	白色	0. 58	○	△	○	白色
4	製造例4のエスチル	0. 12	○	△	○	白色	0. 47	○	△	○	白色
5	製造例5のエスチル	0. 14	○	△	○	白色	0. 38	○	△	○	白色
6	製造例6のエスチル	0. 22	○	△	○	白色	1. 26	△	△	○	白色
7	製造例7のエスチル	0. 28	○	△	○	白色	0. 98	△	△	○	白色
8	製造例8のエスチル	0. 55	○	△	○	白色	1. 42	△	△	○	白色
9	製造例9のエスチル	0. 20	○	△	○	白色	0. 59	○	△	○	白色
10	製造例10のエスチル	0. 13	○	△	○	白色	0. 60	○	△	○	白色
11	製造例11のエスチル	0. 13	○	△	○	白色	0. 55	○	△	○	白色
12	製造例12のエスチル	0. 11	○	△	○	白色	0. 62	○	△	○	白色
13	製造例13のエスチル	0. 49	○	△	○	白色	1. 36	△	△	○	白色
14	製造例14のエスチル	0. 12	○	△	○	白色	0. 44	○	△	○	白色

第2表 比較製造例のエステルの加水分解安定性

比較 例	エステル	20時間後			40時間後						
		全酸価 [mgKOH/g]	鋼	銅	アルミ	油の色	全酸価 [mgKOH/g]	鋼	銅	アルミ	油の色
1	比較製造例 1 のエステル	7. 2 5	×	△	○	淡黄色	1 4. 3 2	×	△	○	淡黄色
2	比較製造例 2 のエステル	5. 7 2	×	△	○	淡黄色	1 1. 5 4	×	×	○	淡黄色
3	比較製造例 3 のエステル	6. 3 2	×	△	○	淡黄色	1 8. 2 2	×	×	○	淡黄色
4	比較製造例 4 のエステル	3. 2 6	×	△	○	淡黄色	9. 4 2	×	×	○	淡黄色
5	比較製造例 5 のエステル	0. 5 3	○	△	○	白色	1. 4 5	△	×	○	白色

実施例1～5から明らかなように、本エステルは加水分解安定性が良好で全酸価の上昇が小さく、金属表面の変化はほとんど観られない。また、冷媒相溶性、電気絶縁性にも優れる。又、40℃での動粘度は非常に小さく、冷凍機運転時のエネルギー損失を低減可能であり、省エネルギー化に効果的である。

5 これに対し、比較例1～2に示すように脂肪族直鎖状モノカルボン酸エステルは、加水分解安定性が悪く、冷媒相溶性においても問題がある。

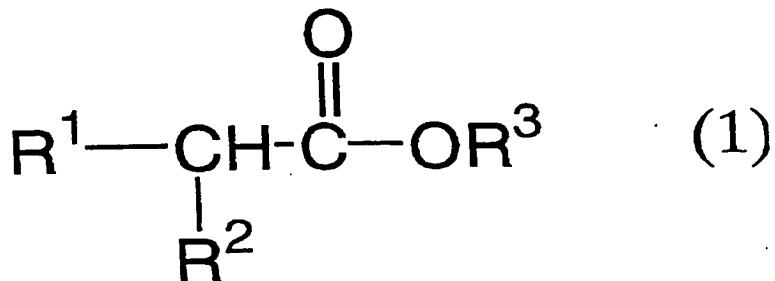
又、実施例6～14においては、本エステルを各種エステルと併用し、40℃における動粘度を10～15 mm<sup>2</sup>/sに調整した混合油も加水分解安定性が良好であり、低粘度化のための粘度調整剤として用いることが可能であることを示す。

一方、比較例3～5に示すようにネオペンチルポリオールの分岐鎖状カルボン酸エステルは全酸価の上昇が大きく、金属の腐食も大きくなる傾向がみられる。

## 請求の範囲

## 1. 一般式(1)

5



10

[式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～18の直鎖状アルキル基又は炭素数3～18の分岐鎖状のアルキル基を表し、R<sup>2</sup>は水素原子、炭素数1～18の直鎖状アルキル基又は炭素数3～18の分岐鎖状アルキル基を表す。但し、R<sup>1</sup>で表されるアルキル基の炭素数とR<sup>2</sup>で表されるアルキル基の炭素数との合計は2～18であり、また、R<sup>2</sup>が水素原子のとき、R<sup>1</sup>は分岐鎖状のアルキル基を表す。R<sup>3</sup>は、炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐鎖状アルキル基又は炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。]

15 で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの少なくとも1種を含有することを特徴とする冷凍機用の潤滑油。

20

2. R<sup>1</sup>で表されるアルキル基の炭素数とR<sup>2</sup>で表されるアルキル基の炭素数との合計が2～13である請求項1に記載の潤滑油。

25 3. R<sup>3</sup>が、炭素数3～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基である請求項

2 に記載の潤滑油。

4.  $R^1$  及び  $R^2$  が、炭素数 1 ~ 17 の直鎖状アルキル基又は炭素数 3 ~ 18 の分岐鎖状アルキル基である請求項 1 に記載の潤滑油。

5

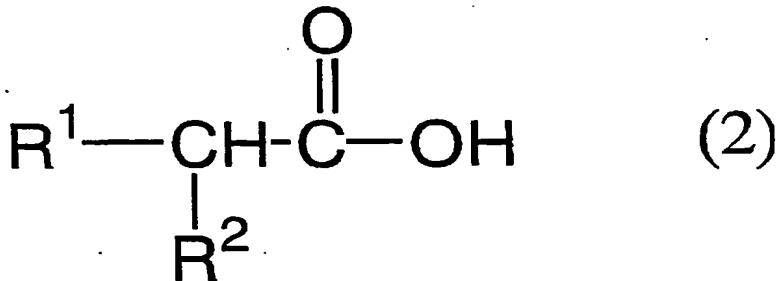
5.  $R^1$  及び  $R^2$  の一方が炭素数 1 ~ 5 の直鎖状アルキル基又は炭素数 3 ~ 5 の分岐鎖状アルキル基であり、 $R^1$  及び  $R^2$  の他方が炭素数 1 ~ 17 の直鎖状アルキル基又は炭素数 3 ~ 17 の分岐鎖状アルキル基である請求項 1 に記載の潤滑油。

10

6. 一般式 (1) で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエス

テルが、一般式 (2)

15



20 [式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は請求項 1 におけると同じである。]

で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸と、一般式 (3)



[式中、 $R^3$  は請求項 1 におけると同じである。]

で表される脂肪族一価アルコールとをエステル化反応に供して得られるものであ

25 る請求項 1 に記載の潤滑油。

7. 一般式(2)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸が、イソブタン酸、2-メチルブタン酸、2-エチルブタン酸、2, 3-ジメチルブタン酸、2-メチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2, 4-ジメチルペンタン酸、及び2-エチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、2-プロピルペンタン酸、2-エチルオクタン酸、2-メチルノナン酸及び2-ペンチルノナン酸よりなる群から選択される少なくとも1種である請求項6に記載の潤滑油。

10 8. 一般式(3)で表される脂肪族一価アルコールが、イソプロパノール、イソブタノール、sec-ブタノール、シクロヘキサノール、n-ヘプタノール、イソヘプタノール、2-エチルヘキサノール、1-メチルヘプタノール、イソオクタノール、イソノナノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、イソデカノール及びイソウンデカノールよりなる群から選択される少なくとも1種のアルコールである請求項6に記載の潤滑油。

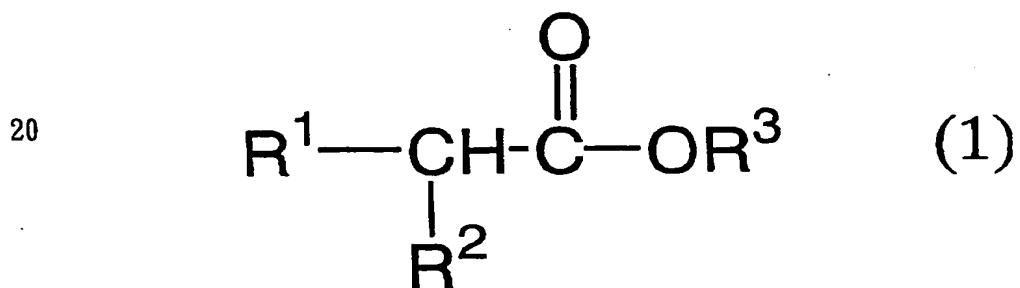
9. 一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルが、2-エチルヘキサン酸イソプロピル、2-エチルヘキサン酸イソブチル、2-エチルヘキサン酸(sec-ブチル)、2-エチルヘキサン酸イソペンチル、2-エチルヘキサン酸シクロヘキシル、2-エチルヘキサン酸イソヘプチル、2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)、2-エチルヘキサン酸(1-メチルヘプチル)、2-エチルヘキサン酸イソオクチル、2-エチルペンタン酸イソノニル、2-エチルヘキサン酸(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、2-エチルヘキサン酸(2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、2-エチルヘキサン酸イソデシル、2-エチルヘキサン酸(n-ブチル)、2-エチルヘキサン酸イソウンデシル、2-エチルヘキサン酸(n-ブ

ロピル)、2-エチルヘキサン酸(n-ブチル)、2-エチルヘキサン酸(n-ペンチル)、2-エチルヘキサン酸(n-ヘキシル)、2-エチルヘキサン酸(n-ヘプチル)、2-エチルヘキサン酸(n-オクチル)、2-エチルヘキサン酸(n-ノニル)、2-エチルヘキサン酸(n-デシル)、2-エチルヘキサン酸(n-ウンデシル)及び2-エチルヘキサン酸(n-ドデシル)よりなる群から選択される少なくとも1種のエステルである請求項1に記載の潤滑油。

10. 一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルを2種以上含み、R<sup>3</sup>で示されるすべてのアルキル基に対する、炭素数1  
10 2~20の直鎖状のアルキル基の割合が5モル%~50モル%である請求項1に記載の潤滑油。

11. 一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルが、40℃における動粘度0.5~15mm<sup>2</sup>/sを有する請求項1に記載の潤滑油。

12. a)一般式(1)



25 [式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~18の直鎖状アルキル基又は炭素数3~18の分岐鎖

状のアルキル基を表し、R<sup>2</sup>は水素原子、炭素数1～18の直鎖状アルキル基又は炭素数3～18の分岐鎖状アルキル基を表す。但し、R<sup>1</sup>で表されるアルキル基の炭素数とR<sup>2</sup>で表されるアルキル基の炭素数との合計は2～18であり、また、R<sup>2</sup>が水素原子のとき、R<sup>1</sup>は分岐鎖状のアルキル基を表す。R<sup>3</sup>は炭素数5 1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐鎖状アルキル基又は炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。】

で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの少なくとも1種と

b)i)脂肪酸ポリオールエステル、

10 ii)フタル酸エステル、

iii)脂環族ジカルボン酸エステル、

iv)ポリビニルエーテル、

v)炭化水素油及び

vi)ポリアルキレングリコール

15 からなる群から選択される少なくとも1種

との混合物であって、成分a)：成分b)の比が重量比で0.5：99.5～99.5：0.5である混合物を含有することを特徴とする冷凍機用の潤滑油。

13. 40°Cでの動粘度4～36mm<sup>2</sup>/sを有する請求項12に記載の潤滑油。

14. 成分b)が、(i)脂肪酸ポリオールエステル、(iii)脂環族ジカルボン酸エステル及び(iv)ポリビニルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項12に記載の潤滑油。

15. 脂肪酸ポリオールエステルが、水酸基を2～6個有する炭素数5～10の脂肪族多価アルコールと炭素数3～22の直鎖状又は分岐鎖状の飽和又は不飽和脂肪酸とのフルエステルであり、脂環族ジカルボン酸エステルが一般式(4)

5



[式中、Aはシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環を表す。Xは水素原子又は10メチル基を表す。R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は同一又は異なって、炭素数3～22の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族一価の炭化水素基を表す。]で表されるものである請求項12に記載の潤滑油。

16. (I)請求項1に記載の一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステル及び(II)冷媒を含有する冷凍機用作動流体組成物。

17. (I)a)請求項1に記載の一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの少なくとも1種、及び  
b)i)脂肪酸ポリオールエステル、ii)フタル酸エステル、iii)脂環族ジカルボン酸エステル、iv)ポリビニルエーテル、v)炭化水素油及びvi)ポリアルキレングリコールからなる群から選択される少なくとも1種、および

(II)冷媒

を含有する冷凍機用作動流体組成物。

18. 請求項1～11のいずれかに記載の冷凍機用潤滑油を用いることからなる冷凍機の潤滑方法。

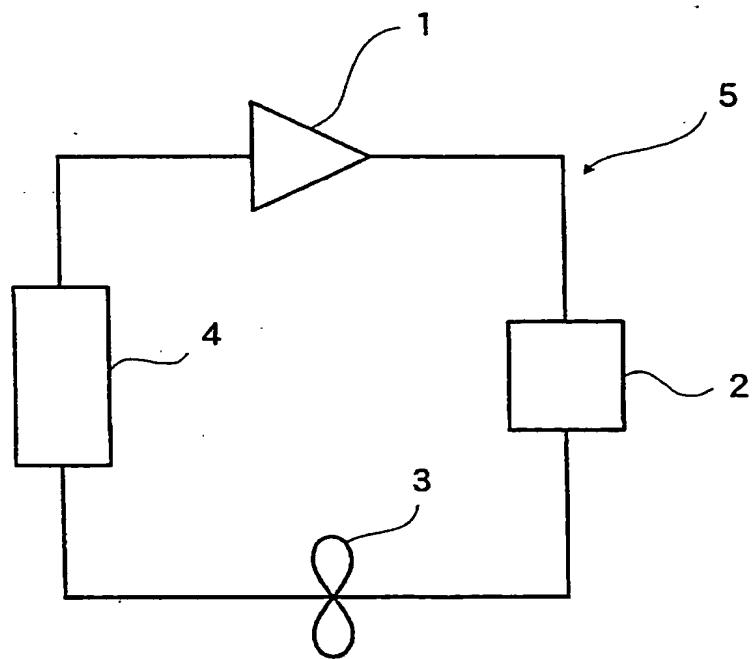
19. 請求項12～15のいずれかに記載の冷凍機用潤滑油を用いることから5なる冷凍機の潤滑方法。

20. 冷凍機用の潤滑油としての、請求項1～11のいずれかに記載の一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの使用。

10 21. 冷凍機用の潤滑油としての、a)請求項1に記載の一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの少なくとも1種およびb)i)脂肪酸ポリオールエステル、ii)フタル酸エステル、iii)脂環族ジカルボン酸エステル、iv)ポリビニルエーテル、v)炭化水素油及びvi)ポリアルキレングリコールからなる群から選択される少なくとも1種  
15 を含む混合物の使用。

1 / 1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C10M129/70, C10N40:30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C10M101/00-C10M177/00, C10N10:00-80:00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN) , REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-247492, A (Sanken Kako K.K.), 26 September, 1995 (26.09.95), Claims; Par. Nos. [0011], [0019], implementation example 4 (Family: none)	1-21

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search  
10 August, 2000 (10.08.00)

Date of mailing of the international search report  
22 August, 2000 (22.08.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/02971

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C10M129/70 // C10N40:30

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C10M101/00-C10M177/00, C10N10:00-80:00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 7-247492, A (三建化工株式会社), 26. 9月. 1995 (26. 09. 95), 特許請求の範囲, 段落番号 (00 11), (0019), 実施例4 (ファミリーなし)	1-21

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 10. 08. 00	国際調査報告の発送日 22.08.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 井上 千恵子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**